

P. MAURET

Contribution à l'étude des moments dipolaires en chimie organique

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 18 (1954), p. 5-95

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1954_4_18__5_0

© Université Paul Sabatier, 1954, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOMENTS DIPOLAIRES EN CHIMIE ORGANIQUE

par P. MAURET

INTRODUCTION

Pour l'étude des architectures moléculaires, les phénomènes d'interaction de la matière et du rayonnement se sont révélés de puissants moyens d'investigation.

Depuis les basses fréquences jusqu'aux rayons X, on a mis à contribution de larges portions du spectre électro-magnétique, plus particulièrement dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge.

Ce sont les travaux de DEBYE qui ont conduit à l'utilisation du domaine hertzien; les mesures de pouvoir inducteur spécifique très précises, que l'on peut effectuer à ces fréquences, permettent en effet le calcul du moment électrique des molécules.

Ces déterminations nécessitent toutefois la mesure de très faibles variations de capacité. La précision requise est supérieure à celle que peuvent fournir les appareils courants.

Dans la première partie de l'exposé qui va suivre, nous nous proposons d'étudier un dispositif expérimental qui nous a paru avantageux, tant au point de vue de la simplicité des montages que de la précision des résultats.

Après une indication des principales méthodes de mesure, nous donnerons la description de l'appareil utilisé : il s'agit de l'émetteur monolampe de P. COHEN-HENRIQUEZ [1] auquel nous avons apporté un certain nombre de modifications. Dans sa version originale, en effet, ce dispositif ne paraît pas avoir donné entièrement satisfaction; mais après une étude de l'alimentation et des couplages du circuit oscillant, nous montrerons qu'il est possible d'améliorer considérablement sa fidélité et sa sensibilité. La précision des mesures de capacité que l'on peut effectuer alors, convient très bien aux déterminations de moments polaires.

Pour les mesures de constantes diélectriques absolues il est indispensable d'utiliser des condensateurs de forme spéciale, à plusieurs positions; on parvient ainsi à éliminer totalement les capacités parasites. Cependant, ces condensateurs sont d'une construction et d'une utilisation délicates; chaque détermination requiert une grande quantité de substance.

On doit excepter le condensateur à liquide de E. DARMOIS [2] qui permet d'opérer sur 12 cc.

Mais les mesures relatives suffisent au calcul des dipôles; aussi nous orienterons-nous vers la réalisation de condensateurs à une position, ne nécessitant qu'une très petite quantité de substance (1 à 2 cc. pour les liquides). Il sera indispensable de réduire le plus possible les capacités parasites par un choix convenable des formes et des dimensions des armatures et on devra utiliser une gamme convenable d'étalons ayant fait l'objet de déterminations absolues.

Par une série de mesures sur des liquides et des gaz de constantes diélectriques connues, nous montrerons que ces condensateurs donnent des résultats satisfaisants.

Les mesures de dipôles s'effectuent le plus souvent par la méthode des solutions diluées à une seule température. Nous serons conduits à simplifier celle-ci en montrant que l'on peut se passer des déterminations de densité lorsqu'il est possible d'effectuer sur des solutions très diluées des mesures de constantes diélectriques et d'indices de réfraction suffisamment précises. Puis nous utiliserons cette méthode pour la détermination de nouveaux dipôles.

Dans la deuxième partie nous envisagerons quelques applications des mesures de moments électriques à la stéréochimie.

Il nous a paru intéressant de reprendre en premier lieu l'étude du dioxane, nous proposant d'utiliser ce solvant dans la suite de nos recherches. Plusieurs auteurs avaient indiqué une polarité appréciable; nous avons voulu nous assurer qu'il s'agissait bien d'une molécule apolaire, de structure parfaitement symétrique. Nous effectuerons ensuite la mesure des moments électriques de quelques dérivés benzoylés du méthane pour établir d'une manière plus précise leur architecture moléculaire et essayer de trouver une explication à certaines anomalies.

On sait que les moments polaires sont susceptibles d'apporter une intéressante contribution à l'étude des structures électroniques. Pour les molécules simples, ils permettent souvent d'évaluer l'importance de la contribution des différentes formes ioniques possibles.

Une étude comparative des moments d'une série de dérivés acétyléniques, non symétriques et symétriques, fera l'objet de la troisième partie de ce travail; nous nous attacherons plus particulièrement à rechercher l'influence des conjugaisons de liaisons multiples sur la polarité.

Le premier groupe est du type $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{X}$; on examinera l'influence de la substitution de l'atome d'hydrogène terminal du carbure acétylénique vrai par des groupements non saturés de polarité croissante.

On étudiera ensuite quelques dérivés du type $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{X}$ pour comparer l'influence des radicaux saturés et du radical vinyle.

Le deuxième groupe est du type $\text{X} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{X}$, les deux atomes d'hydrogène de l'acétylène étant simultanément remplacés par les mêmes groupements non saturés de polarité croissante.

De cette étude systématique nous essaierons de déduire, lorsque cela sera possible, l'importance de la contribution des formes polaires pour avoir une idée de l'état hybride réel. Nous examinerons enfin dans quelle mesure ces formes sont compatibles avec le comportement chimique de ces composés.

PREMIÈRE PARTIE

MESURE DES MOMENTS DIPOLAIRES

CHAPITRE I.

MÉTHODES ET APPAREILS DE MESURE DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES

Nous laisserons de côté les mesures de constantes diélectriques par la méthode « des forces électriques ». En effet la mesure des forces d'attraction ou de répulsion qu'exerce un champ électrique sur un conducteur immergé dans la substance étudiée donne la constante diélectrique ϵ avec une précision médiocre (2 à 3 %). Nous allons examiner seulement les déterminations basées sur des mesures de capacité.

On sait que
$$\epsilon = \frac{C}{C_v}$$

C_v étant la capacité d'un condensateur ayant pour diélectrique le vide.
 C la capacité du même condensateur ayant pour diélectrique la substance.

On a pratiquement abandonné les mesures de capacité basées sur la détermination soit d'une différence de potentiel et d'une quantité d'électricité, soit de la décharge à travers un galvanomètre balistique.

Toutes les méthodes récentes peuvent se caractériser par le fait qu'elles utilisent le courant alternatif à basse ou à haute fréquence et les phénomènes de résonance.

Pont de Nernst : On alimente à l'aide d'une source de courant alternatif, généralement de fréquence audible, les extrémités E et C d'un pont du type Wheatstone composé d'un ensemble de capacités et de résistances tel que le système puisse entrer en résonance. C_2 est une capacité étalonée en parallèle avec la capacité à mesurer M. Une résistance électrolytique variable R_3 permet de compenser les fuites éventuelles de M dans le cas de corps relativement conducteurs. L'appareil de zéro est un téléphone si la fréquence est inférieure à 20.000, un galvanomètre précédé d'un détecteur pour les fréquences de radio. CAGNIARD [3] a utilisé aussi un électromètre à quadrants dont la sensibilité est rendue suffisante par un artifice de montage.

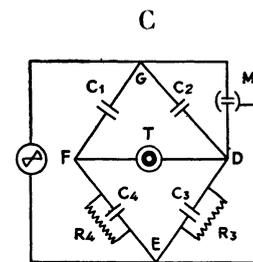


Fig. a

Avec la fréquence $\nu = 1000$ et un téléphone, l'appareil de HARTSHORN [4] fournissait des mesures à $5 \cdot 10^{-2}$ cm⁽¹⁾ près. M^{lle} HADAMARD [5], utilisant un amplificateur à triode avant l'écouteur, était arrivée $5 \cdot 10^{-3}$ cm.

Résonance de courant ou de tension : Un couplage lâche relie à un émetteur H. F. fixe, un circuit oscillant dans lequel est insérée la capacité à mesurer. Un condensateur étalonné, en parallèle, permet de rétablir la résonance dont le contrôle s'effectue soit à l'aide d'un système thermo-couple-galvanomètre (résonance de courant), *fig. b*, soit à l'aide d'un galvanomètre précédé d'un amplificateur monté en parallèle (résonance de ten-

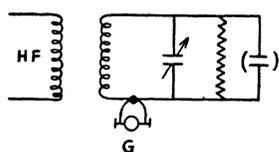


Fig. b

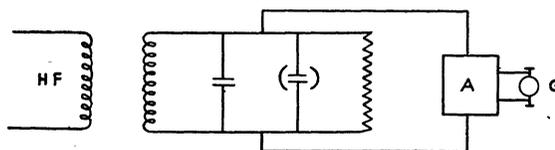


Fig. c

sion), *fig. c*. En se plaçant dans la partie la plus aiguë de la courbe de résonance, la sensibilité atteint 10^{-3} pF. Pratiquement il n'est pas possible, vu l'instabilité du système, d'avoir des mesures reproductibles à plus de 10^{-2} pF.

Méthode hétérodyne : On dispose de deux oscillateurs H.F; l'un fixe E_1 (généralement stabilisé par Quartz) l'autre variable E_2 contenant la capacité à mesurer, toujours en parallèle avec un condensateur étalonné. Les deux ondes émises sont captées dans un même récepteur dont la lampe de sortie attaque un téléphone (ou haut-parleur). Lorsque l'accord est réalisé, le récepteur ne fait entendre aucun son. Pour une fréquence de E_2

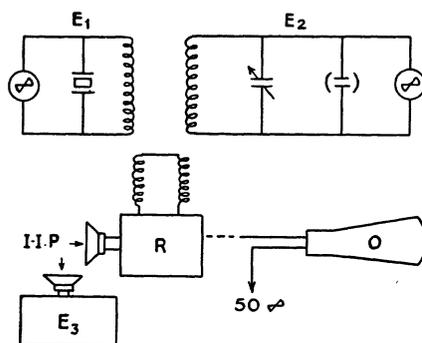


Fig. d

supérieure ou inférieure à la fréquence de E_1 , on entendra des battements dont la fréquence est d'autant plus élevée qu'on est plus éloigné de l'accord.

1. $0,9 \text{ cm} = 1 \text{ pF}$.

La détermination de la zone de silence est malaisée et ne permet pas de dépasser la précision de 10^{-2} pF. Si l'on accorde le son de battement sur un émetteur sonore stable E_3 la précision atteint 10^{-3} pF. Cette méthode de double battement, indiquée par BEDEAU [6], est aujourd'hui très répandue. On peut, avec GROVES [7] remplacer E_3 , par un oscillographe cathodique dont le balayage est assuré par le secteur à 50 périodes. On obtiendrait ainsi 2.10^{-4} pF (1).

Limites de la précision : Les champs électriques vagabonds, les vibrations des supports, les variations de température et surtout l'instabilité du courant d'alimentation peuvent provoquer des perturbations dont l'ordre de grandeur dépasse souvent la sensibilité des montages utilisés. Aussi apporte-t-on les plus grands soins à l'élimination de ces diverses causes d'erreurs par l'emploi de blindages, de supports, de thermostats et de régulateurs de tension appropriés. GROVES par exemple a dû placer son appareil sur un socle de béton dans une salle thermostatique en sous-sol.

Condensateurs étalonnés : Ce sont les condensateurs qui servent à mesurer la variation de capacité due à l'introduction de la substance étudiée dans le condensateur-cellule de mesure. Les condensateurs de capacité supérieure à 10 pF sont en général demi-circulaire (T.S.F.); la variation de capacité devant être rigoureusement proportionnelle à l'angle de rotation (au moins dans un certain intervalle) leur construction présente quelques difficultés. HARTSHORN disposait d'un condensateur de ce type, allant de 200 à 30.000 cm. avec lecture à 0,05. (Erreur relative minimum : $1/50.000$). TRUNEL avait construit un condensateur de 3.000 cm.; il admettait une erreur relative minimum de $1/1.800$ [9].

Pour les capacités inférieures à 10 cm., BEDEAU [6] a proposé en 1926 un type de condensateur particulièrement commode et universellement utilisé à l'heure actuelle : c'est le condensateur cylindrique avec déplacement longitudinal de l'armature interne, commandé par vis micrométrique à tambour gradué (Type Palmer). Le premier condensateur réalisé par BEDEAU avait une capacité totale de 2,5 cm. avec lecture à 0,001; l'un des plus récents, celui de GROVES, a une capacité totale de 5 cm. avec lecture à 0,0002 (erreur relative : $1/25.000$).

On a intérêt à ce que la précision sur la lecture du condensateur soit au moins égale à la précision que l'appareil de mesure est susceptible de fournir. Il y a aussi avantage à ce que la capacité totale soit la plus grande possible, pour diminuer l'erreur relative. On est cependant limité par les difficultés de réalisation d'un condensateur strictement linéaire dans un intervalle appréciable.

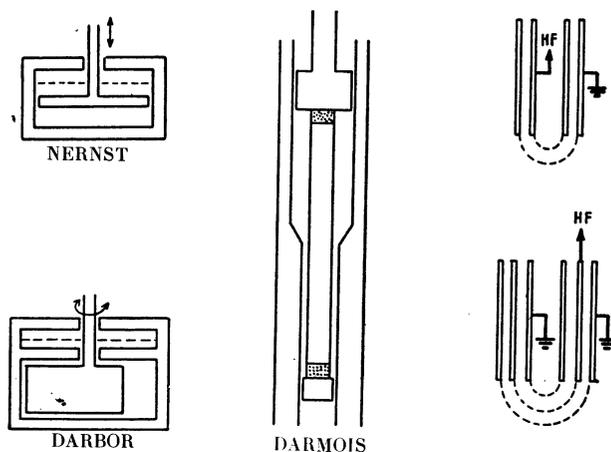
Condensateurs-cellules de mesures : Ces condensateurs et principalement ceux qui sont destinés à des mesures absolues, doivent présenter une répar-

1. On peut aussi contrôler l'accord de fréquence des émetteurs $E.1$ et $E.2$ en déterminant le point de déphasage nul à l'aide d'un oscilloscope. On atteint également 2.10^{-4} pF [8].

tition des lignes de forces bien définie, la même quelque soit le diélectrique; dans la partie utile aucun corps étranger (cale isolante), ne devrait s'interposer dans le trajet de ces lignes de forces. On adopte généralement une disposition se rapprochant le plus possible du condensateur à anneau de garde.

Pour les cellules à liquide, il faut prévoir un dispositif évitant la formation de bulles d'air pendant le remplissage. Les cellules à gaz appelées à subir de fortes variations de température devront avoir une capacité insensible à ces variations.

Les armatures sont le plus souvent en platine, argent, ou acier inoxydable; avec l'acier INVAR on peut obtenir une capacité à vide indépendante de la température. La plupart des cellules sont constituées par des condensateurs cylindriques à 2 ou 3 armatures (P. TRUNEL, M^{lle} HADAMARD, E. DARMOIS et ses élèves, GROVES, etc...), quelquefois aussi par des condensateurs plans-circulaires (HARTSHORN, DARMOIS et TAVASSOLI [10]). Les capacités varient de 50 à plusieurs centaines de pF. Les quantités de substances nécessaires étant généralement comprises entre 10 et 100 cm³. Les mesures absolues s'effectuent à l'aide de condensateurs à capacité variable (2 positions au minimum). Le plus ancien décrit par NERNST (v. *fig.*) présente deux inconvénients graves : Le champ est assez mal défini, les volumes de



liquide et de vapeur surmontant l'électrode interne varient avec la position de celle-ci. DARBOR a imaginé un dispositif (v. *fig.*) qui remédie à ce dernier défaut, tout en ne supprimant pas entièrement le premier. La réalisation pratique du projet, publié aux Comptes-rendus, s'étant révélé fort malaisée, DARBOR introduisit certaines modifications et les résultats primitivement escomptés ne furent pas atteints (cf. Thèse TAVASSOLI).

Le condensateur plan circulaire à 2 positions d'HARTSHORN a permis des mesures précises mais semble d'une utilisation délicate, l'appareil devant être démonté pour passer d'une capacité à l'autre.

Le condensateur réalisé par E. DARMOIS [2] et ses élèves (v. *fig.*) est d'un maniement beaucoup plus commode. Il se compose essentiellement d'une armature externe cylindrique à 2 sections dans laquelle se déplace une armature interne également cylindrique. Cette armature est maintenue par 2 pistons isolés coulissant à frottement doux dans la section correspondant à leur diamètre respectif et jouant le rôle d'anneau de garde. On remarquera que la partie utile présente un champ radial bien défini. Dans la dernière version, ce condensateur a une capacité à vide indépendante de la température, la construction est entièrement réalisée en acier invar et quartz. Une petite pompe fait circuler le liquide à mesurer du thermostat dans le condensateur; ceci afin de maintenir le liquide à une température bien homogène. L'ensemble est entièrement plongé dans un thermostat, le condensateur étant protégé par une enceinte dans laquelle on peut faire circuler un courant d'air à température stabilisée. Ce dispositif permet d'opérer sur des quantités de liquide relativement faibles : 12 cm³ dans le condensateur, 36 cm³ dans la pompe et la circulation. Sa capacité maxima est de 8,82 UES.

Les déterminations de moments électriques n'exigent pas des mesures de constantes diélectriques absolues mais des mesures de faibles variations de capacité entre un solvant et des solutions diluées. Aussi n'est-il pas indispensable d'utiliser des condensateurs à plusieurs positions. On choisit généralement des cellules à deux ou trois armatures cylindriques fixes, à espace annulaire aussi réduit que possible. Avec ce type de condensateur, le trajet des lignes de forces n'est bien défini qu'à l'intérieur de l'espace annulaire. Aux extrémités, le champ n'étant plus radial, sa répartition dépend de la constante diélectrique du milieu.

Pour réduire le plus possible l'influence de cette capacité de bord mal définie, on s'arrange pour la rendre très petite devant la capacité totale. On peut y parvenir en construisant des condensateurs cylindriques de petit diamètre et de grande hauteur, à faible espace annulaire.

En raison de l'impossibilité de déterminer exactement la capacité à vide d'après les dimensions, ces condensateurs ne sont pas utilisables pour des mesures de constantes diélectriques absolues. Mais, si on les étalonne avec des substances de référence dont les constantes diélectriques ont été déterminées par des mesures absolues, ils peuvent donner des résultats très acceptables lorsqu'une précision moyenne suffit.

Pour la détermination des moments dipolaires, ces condensateurs permettent d'obtenir une précision satisfaisante. En effet, la répartition des lignes de force aux extrémités du condensateur cylindrique sans anneau de garde est très peu modifiée quand on passe du solvant à la solution très

diluée. On peut estimer que l'erreur commise en négligeant cette variation de capacité de bord, n'est pas supérieure, dans la plupart des cas, aux erreurs de mesure proprement dites.

La concordance des résultats obtenus par des auteurs utilisant l'un et l'autre type de condensateurs, en est une preuve.

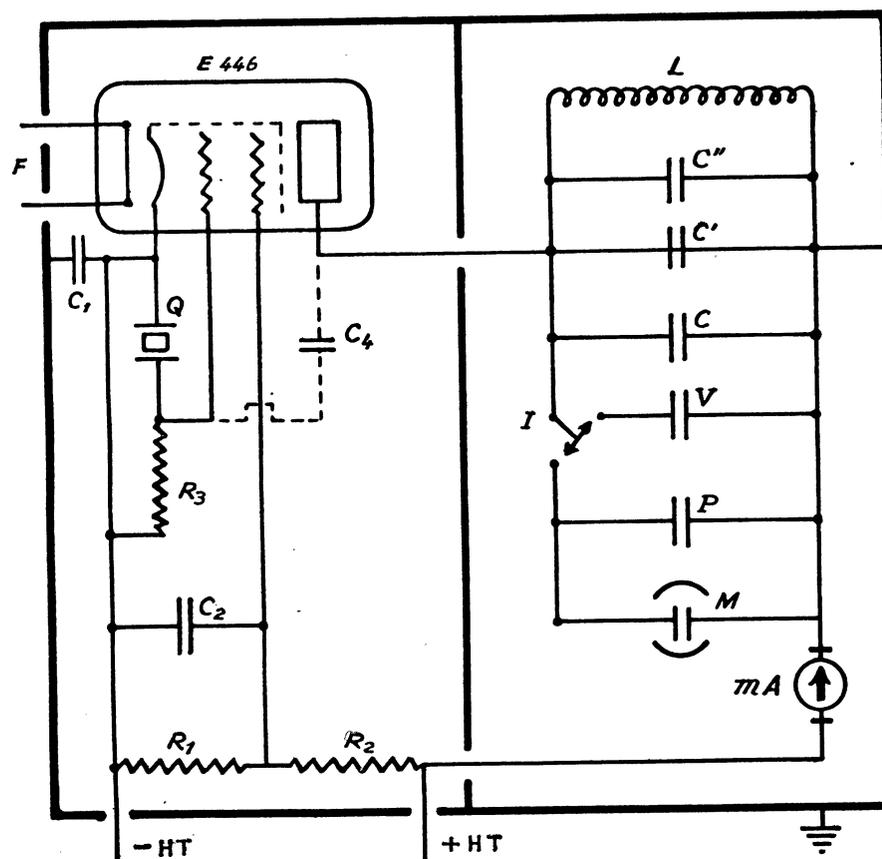
CHAPITRE II.

DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE MESURE

I. — Montage de Cohen-Henriquez.

Nos mesures de constantes diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un dispositif très simple constitué par un oscillateur H.F. monolampe piloté par un quartz piezo-électrique.

L'appareil a été construit par KIPP et ZONEN d'après P. COHEN HENRIQUEZ [1].



CARACTÉRISTIQUES :

E 446	Pentode H.F. Philips Miniwatt.
Q	Quartz « Konstant » (Steeg et Reuter 1.507 KHz).
R ₁	Résistance 80.000 ohms.

R_2	Résistance 50.000 ohms.
R_3	Résistance 5 Mégohms.
mA	Milliampéremètre 0-5 millis.
C_1 et C_2	Condensateurs $1 \mu\text{F}$, 600 V.
C_3	Condensateurs $0,01 \mu\text{F}$.
L	Self-Inductance.
C	Condensateur variable demi-circulaire : 100 divisions, vernier au 1/10. Capacité totale 200 pF.
C'	Condensateur variable de quelques 1/100 de pF.
C''	Condensateur ajustable de 100 pF.
V	Condensateur variable demi-circulaire : 100 divisions, capacité totale 100 pF.
P	Condensateur variable cylindrique, de précision. Déplacement de l'armature interne assuré par vis micrométrique à tambour : 5.000 divisions, capacité totale 5 pF.
M	Condensateur-cellule de mesure.
I	Inverseur à mercure. permet de mettre en circuit soit M + P soit V.

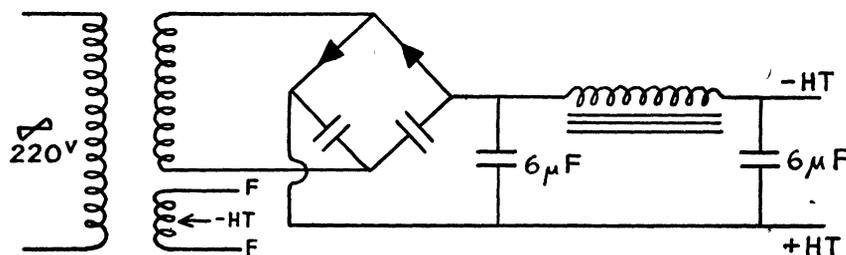
La self L et le jeu de capacités permettent de faire l'accord sur la fréquence du quartz. Le système peut osciller s'il se produit un transport d'énergie du circuit-plaque sur le circuit-grille. On a réalisé ce couplage par l'intermédiaire de la capacité C_4 . Un choix approprié de C_4 permet d'atteindre un courant anodique minimum correspondant à un maximum d'amplitude pour les vibrations du quartz.

On a les polarisations suivantes :

Cathode : - 200 V ; grille - 2 V ; écran + 100 V ; plaque + 200 V.

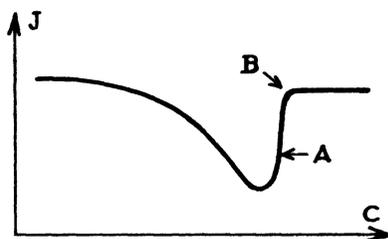
Les condensateurs de découplage C_1 , C_2 , C_3 stabilisent les tensions de polarisation de la grille et de l'écran. Comme dans les oscillographes cathodiques, on remarquera la mise du + HT à la masse ; ceci facilite le montage des condensateurs et supprime pour l'opérateur le risque de se trouver en contact avec des connexions de cellule à + HT et une masse à -HT.

Alimentation : Le constructeur utilise le secteur 220 V avec le montage ci-dessous :



Étant donné le faible débit de la lampe E. 446, on a utilisé un petit redresseur R.R. au fer-sélénium. Pour la stabilisation du courant redressé, on a prévu un filtre comprenant un bobinage à fer et un condensateur électrolytique : $2 \times 6 \mu F$.

Contrôle d'accord : On mesure le courant anodique à l'aide d'un milli-ampèremètre; ses indications rapportées aux variations de capacité permettent de tracer une courbe en crevasse dont la pointe correspond à l'accord du circuit oscillant sur la fréquence du quartz.



Mesures de capacité : Les mesures de capacité doivent s'effectuer en prenant pour référence non la pointe de la crevasse qui présente toujours un certain arrondi, mais un point situé sur la partie de plus grande pente (entre A et B sur la courbe).

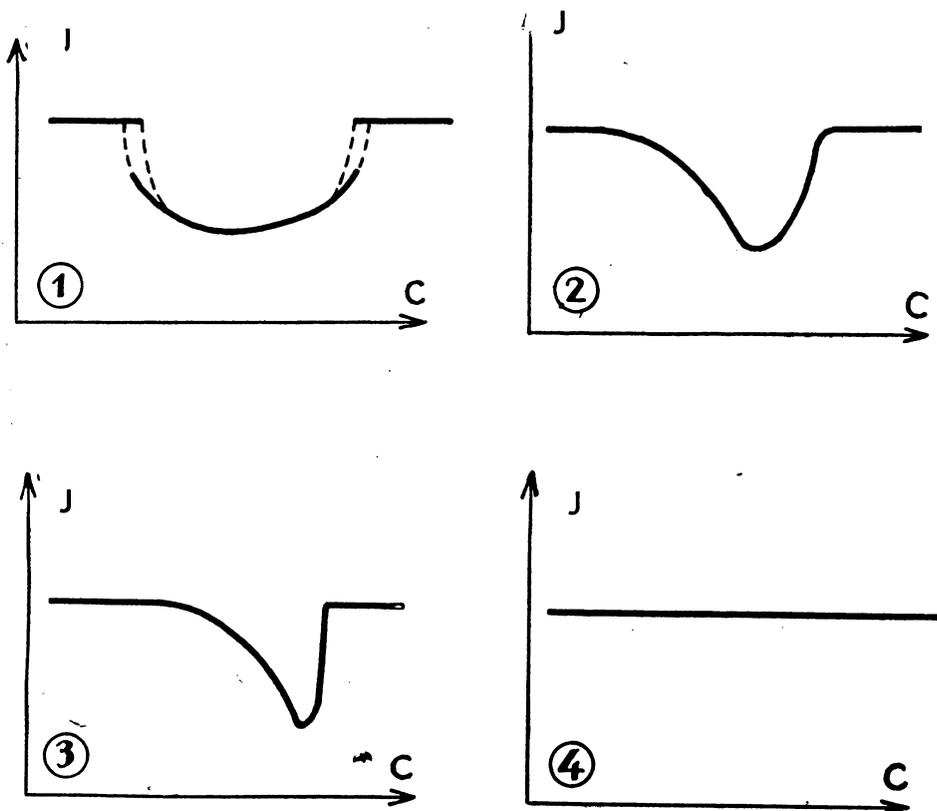
Condensateur de mesure : La cellule est d'un type courant. Elle a la forme générale d'un picnomètre dont le réservoir est constitué par deux tubes concentriques en verre platiné (l'un intérieurement, l'autre extérieurement) servant de condensateur cylindrique. L'électrode externe et le support métallique du thermostat sont reliés à la masse. Un chauffage électrique permet d'agir sur la température du bain thermostatique. Le constructeur annonce une capacité à vide voisine de 10 cm.

II. — Modifications.

Malgré sa grande simplicité, il semble que le dispositif proposé par COHEN HENRIQUEZ n'ait pas rencontré le succès des autres méthodes récentes que nous avons décrites au chapitre I. De divers côtés, on lui a reproché un défaut de stabilité et de sensibilité qui le rendait pratiquement inutilisable pour des mesures précises. Nous avons pu constater nous-mêmes que l'appareil construit par KIPP et ZONEN ne fournissait pas les résultats intéressants annoncés par COHEN HENRIQUEZ; la courbe de l'intensité plaque en fonction de la capacité présentait d'incessantes variations on avait tantôt un minimum franchement arrondi, tantôt une crevasse plus ou moins aiguë. La reproductibilité des mesures était comprise entre 1 et 0,1 pF. Reprenant le travail de P. COHEN HENRIQUEZ sur les oscillateurs H. F. à quartz, en vue de leur utilisation pour les mesures de capacité, nous avons pu préciser d'une part l'influence du couplage grille-plaque sur la sensi-

bilité, et mettre en évidence d'autre part, l'influence de la stabilité de l'alimentation sur la fidélité de ce dispositif.

La capacité C_4 , qui assure la liaison grille-plaque, devant être très petite, on s'était contenté de la réaliser par un simple fil de cablage issu de la grille et passant à proximité des connexions de plaque. En introduisant un condensateur ajustable de précision, nous avons pu nous rendre compte du rôle essentiel que joue cette capacité. Une variation minime de celle-ci, de l'ordre de 10^{-2} pF, entraîne une modification considérable de l'allure de la courbe de résonance. Pour différentes valeurs comprises entre 0,05 et 0,5 pF, on a obtenu successivement des courbes à minimum arrondi, puis toute une série de crevasses de plus en plus aiguës jusqu'au blocage des oscillations, qui correspond à une droite.

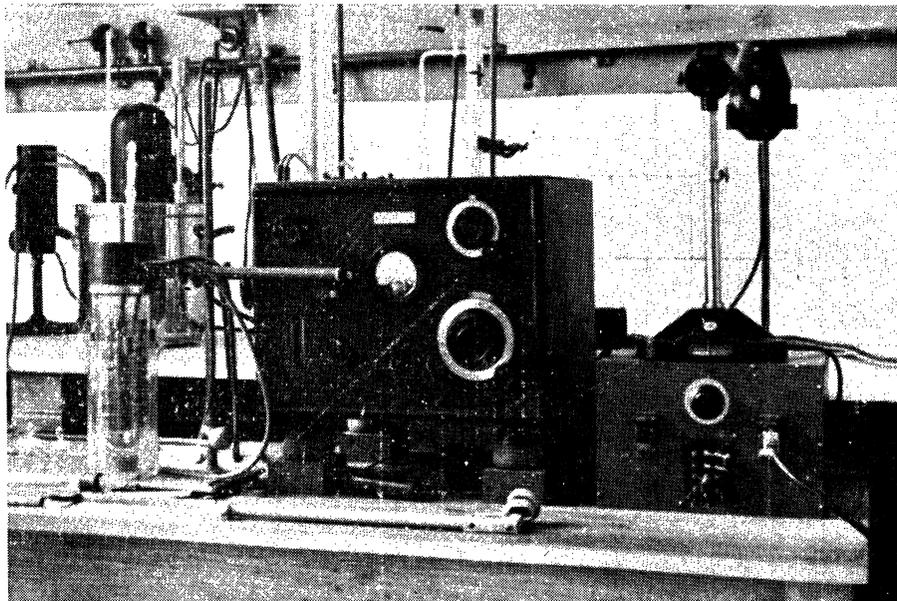


Nous avons pu choisir ainsi la courbe présentant la plus grande pente (3). L'appareil atteint alors un maximum de sensibilité, on fixe le condensateur C_4 à cette valeur optima (0,45 pF).

Cependant cette modification n'a pas apporté d'amélioration à la fidélité de l'appareil; au contraire, le manque de stabilité devient plus évident. Mais nous avons alors constaté que les variations de l'intensité plaque

étaient dues à l'instabilité du courant d'alimentation. Le dispositif prévu par KIPP et ZONEN ne peut assurer une stabilisation suffisante du secteur alternatif et il nous a été possible d'obtenir d'emblée des résultats très intéressants en alimentant le chauffage et la tension plaque de la lampe à l'aide d'une batterie d'accumulateurs.

En effectuant le contrôle d'accord avec le milliampèremètre de l'appareil, on peut alors faire des mesures de capacité à $5 \cdot 10^{-3}$ pF près. Avec un galvanomètre à cadre la sensibilité peut être accrue. Pratiquement on obtient des mesures reproductibles à $5 \cdot 10^{-4}$ pF; quelques précautions concernant la stabilité de la température de la salle et l'élimination rigoureuse des vibrations des supports de l'appareil, permettent d'arriver à $2 \cdot 10^{-4}$ pF. On est à la limite de lecture du condensateur de mesure. La précision atteinte est comparable à celle qu'a obtenu en Angleterre L. G. GROVES (1939-1940) avec le dispositif à double battement contrôlé par oscillographe. Utilisant un contrôle acoustique TAVASSOLI (Thèse Paris 1937) a obtenu 10^{-3} cm.; tandis que TRUNEL (Th. Paris 1939), arrivait à 10^{-2} cm. avec la méthode hétérodyne classique.



Dispositif de mesure des constantes diélectriques.

On a envisagé de substituer aux accumulateurs un dispositif stabilisateur de tension. Mais il est nécessaire de stabiliser à plus de $1/2.000$. Aussi avons-nous préféré conserver les accumulateurs. La mise en charge ou en utilisation s'effectue aisément par le jeu d'un inverseur fixé sur une boîte de commande; celle-ci contient les chargeurs à fer-sélénium et un rhéostat,

qui shunte le galvanomètre, permettant de faire varier la sensibilité de l'appareil.

Pour la commodité des lectures, le déplacement du spot d'une division sur l'échelle du galvanomètre doit correspondre à une variation d'une demi-division du condensateur de mesure, c'est-à-dire à $5 \cdot 10^{-4}$ pF.

III. — Mesure d'une constante diélectrique.

On vérifie la stabilité de l'appareil. Généralement on ne constate pas de variations supérieures à $5 \cdot 10^{-4}$ pF dans l'intervalle d'une dizaine de minutes, après une heure de fonctionnement. On met d'abord en circuit la cellule contenant une substance 1 et, en agissant sur P et C, on s'arrange pour que le spot vienne dans la région sensible. Grâce à l'inverseur on met ensuite en circuit le condensateur de contrôle V qu'on manœuvre jusqu'à placer le spot dans la même région; en agissant sur le petit condensateur C' on amène le spot sur un point de l'échelle bien déterminé que l'on note.

On manœuvre l'inverseur pour passer sur la position cellule. En agissant sur P on amène le spot en coïncidence avec le point noté précédemment. On lit alors la capacité P_1 . La cellule est ensuite vidée, lavée et séchée puis remplie avec la substance 2. On fait varier P de façon à ramener le spot dans la position notée. Une nouvelle lecture donne P_2 . On contrôle la stabilité de l'oscillateur en remettant V en circuit. La variation de capacité $P_2 - P_1$ correspond à la différence des constantes diélectriques $\epsilon_2 - \epsilon_1$ des deux substances.

C_v étant la capacité de la cellule dans le vide, on a :

$$\epsilon_2 - \epsilon_1 = \frac{P_2 - P_1}{C_v}$$

Si 1 correspondait au vide (ou à l'air dont $\epsilon \approx 1$) on a

$$\epsilon_2 = \frac{P_2 - P_1}{C_v} + 1$$

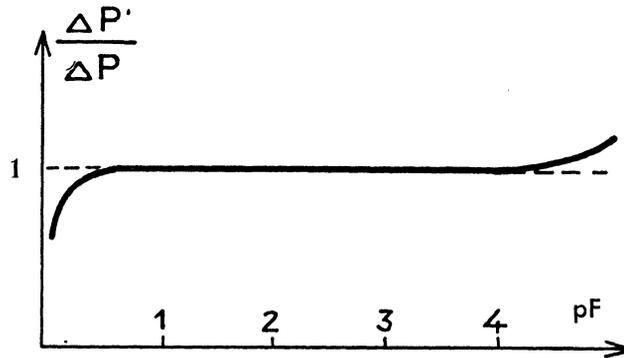
IV. — Vérification du condensateur de précision.

Pour que ce condensateur puisse fournir des mesures correctes, il est indispensable que sa variation de capacité soit linéaire, au moins dans un certain intervalle. L'index étant situé au milieu de la graduation (2,500) on accorde l'appareil. On introduit dans le circuit oscillant un petit condensateur fixe (0,1 pF environ); une variation ΔP rétablit l'accord.

Au moyen du condensateur C on modifie la capacité en circuit pour pouvoir refaire l'accord avec P dans une autre partie de l'échelle graduée. On enlève la capacité auxiliaire; une variation P' rétablit l'accord; dans la partie linéaire on doit avoir :

$$\Delta P = \Delta P'$$

On peut ainsi par une vérification de proche en proche aussi serrée que l'on voudra, construire le graphique $\frac{\Delta P'}{\Delta P}$ en fonction de la graduation du condensateur.



On a constaté que le condensateur P était pratiquement utilisable entre 0,500 et 4,100 pF. Dans cet intervalle les différences $\Delta P' - \Delta P$ sont inférieures aux erreurs de mesure.

CHAPITRE III.

MESURES DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES DE LIQUIDES

I. — Réalisation de la cellule.

Nous avons adopté une disposition générale assez voisine de celle que présente la cellule à liquide classique (v. *fig.*).

Les modifications que nous avons apportées ont pour but de rendre la cellule démontable et de permettre son utilisation à l'extérieur de l'appareil.

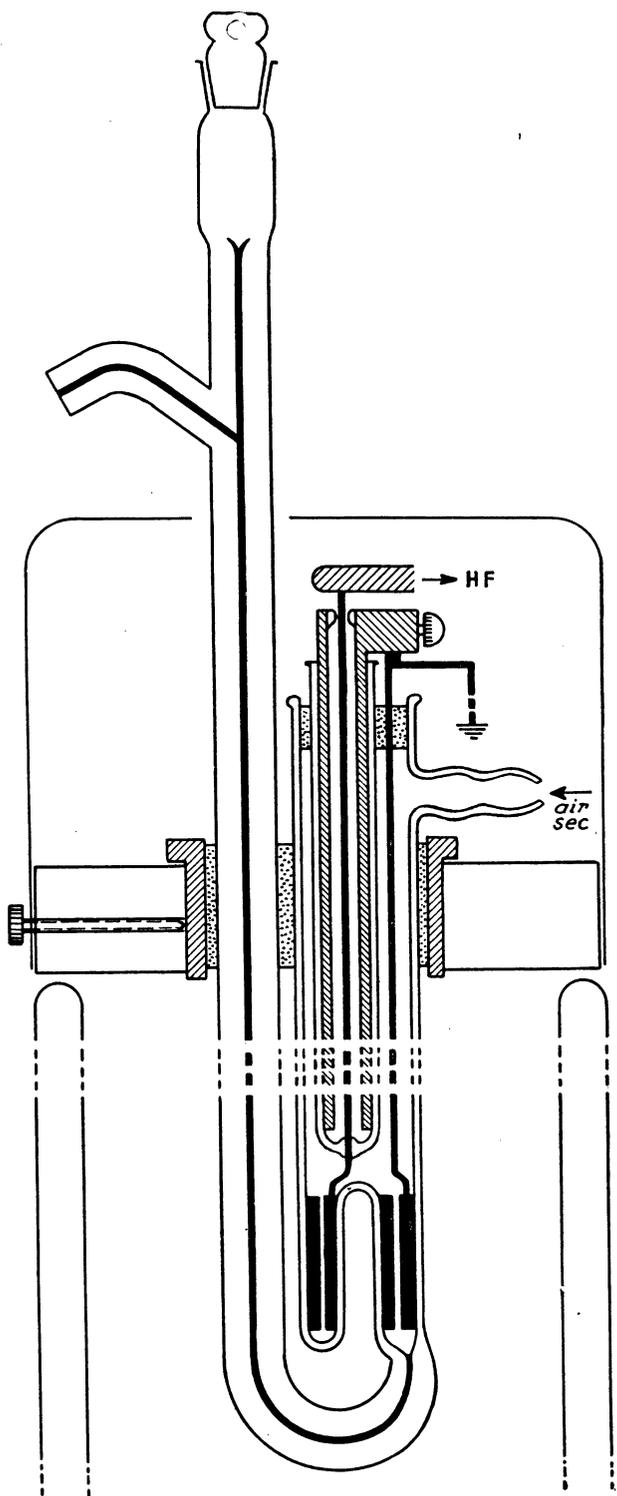
Les armatures sont des tubes cylindriques en acier inoxydable. L'armature externe rentre à frottement doux dans le tube réservoir en verre Pyrex ouvert à l'extrémité supérieure; l'armature interne vient s'adapter sur un manchon de verre soudé à l'extrémité inférieure et soigneusement centré. Le liquide est introduit par un tube capillaire qui débouche à la base. Les connexions sont assurées par des fils d'acier Inox soudés électriquement. L'électrode externe est reliée à la masse. Le conducteur issu de l'électrode interne passe à l'intérieur d'un tube de verre par une soudure étanche; un tube concentrique en laiton entrant à frottement dans ce tube de verre est connecté à la masse, en assurant la protection électrostatique; pour que les mesures soient correctes il est nécessaire que le liquide dépasse le niveau de ce blindage. Un ciment soluble au silicate-kaolin assure l'étanchéité de la cellule et fixe l'ensemble des amenées de courant. Un tube latéral permet d'envoyer un courant gazeux pour chasser les liquides introduits par l'entonnoir situé à l'extrémité supérieure du capillaire.

Ce type de cellule est d'une réalisation facile. Le support de verre est très simple et peut être aisément remplacé. Les armatures en acier inoxydable sont solides et d'un coût peu élevé. Au besoin, on pourrait facilement les remplacer par des électrodes en argent, nickel ou platine.

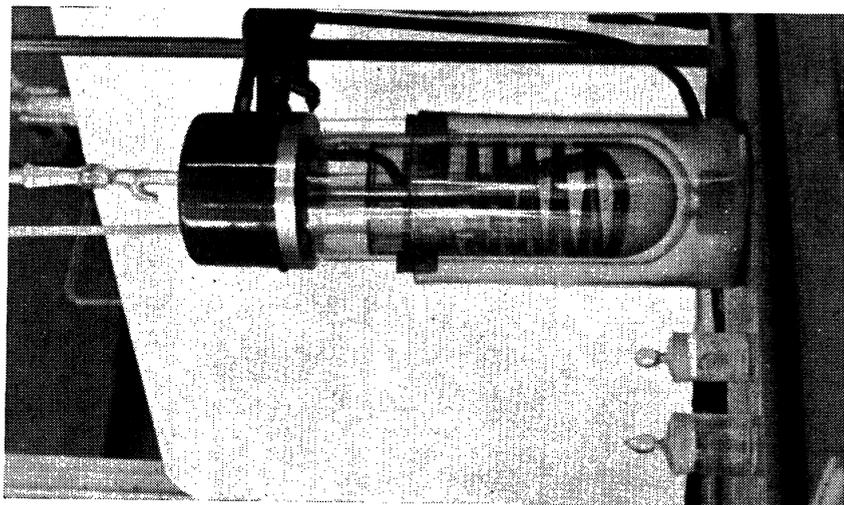
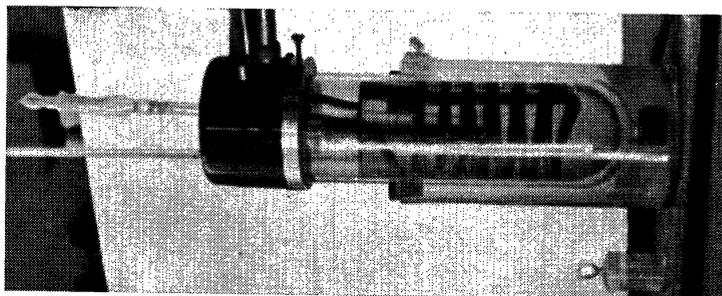
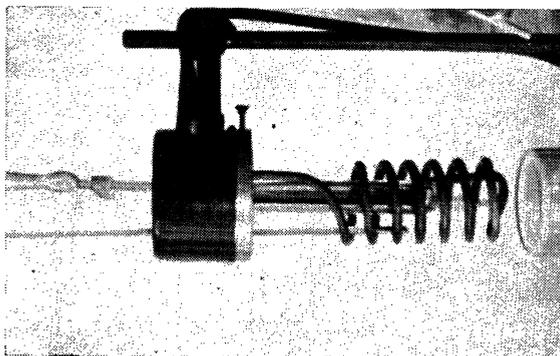
Si les lavages ne permettent pas d'atteindre une propreté suffisante, à la suite d'une polymérisation par exemple, il est très facile de démonter la cellule, d'en nettoyer séparément les divers éléments, de les sécher à l'étuve.

Cette cellule peut en outre être utilisée à l'extérieur de l'appareil. Elle est cimentée au centre d'une bague de laiton qui se fixe au milieu d'une tête cylindrique en dural; celle-ci est munie d'un couvercle de blindage et d'un tube latéral métallique, relié à la masse. Une tige de cuivre, traversant coaxialement ce tube et isolée par deux bornes de stéatite, relie l'armature interne au circuit plaque de l'oscillateur. Les connexions sont assurées par des contacts à vis.

L'ensemble est fixé à un bâti-support stable. On a pu constater qu'un léger choc sur une partie quelconque du dispositif ne modifiait pas la capacité de l'ensemble d'une manière sensible.

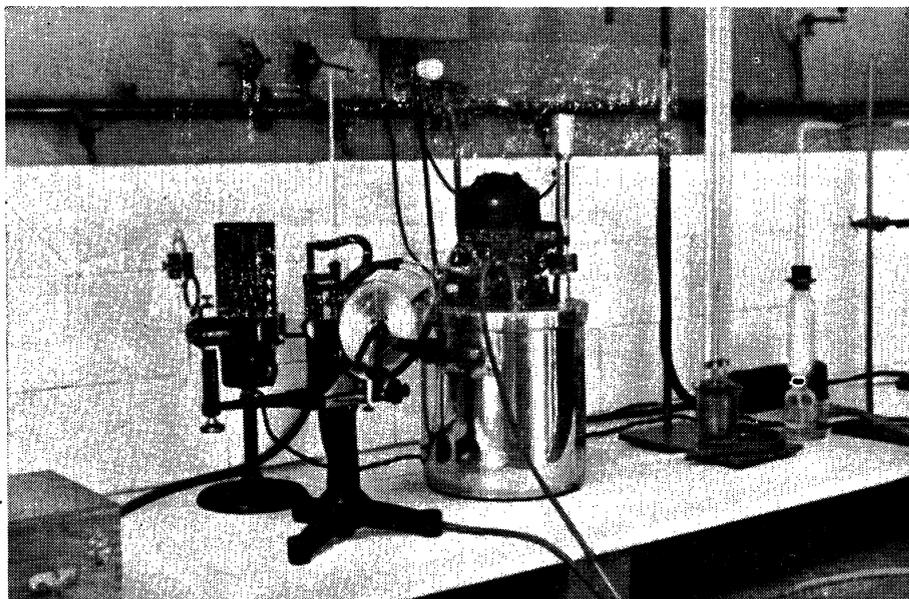


Cellule à liquides



Cellules à liquides.

Au-dessous de la boîte cylindrique se trouve l'enceinte calorifugée où plonge le condensateur. Elle est constituée par un vase d'ARSONVAL, rempli d'eau ou d'huile, dans lequel on a disposé un serpentin en tube d'aluminium, entourant le condensateur. Ce serpentin est parcouru par une circulation d'eau à température constante provenant d'un ultra-thermostat (type Höppler) : nous avons construit un appareil fournissant un courant d'eau dont la température peut être fixée entre -20° et $+100^{\circ}$ C. à un centième de degré près.



Réfractomètre et Thermostat.

Un thermomètre au $1/50^{\circ}$ de degré, un agitateur à bulle, de même que le serpentin sont fixés à la tête de dural, par des serrages à vis qui assurent un blocage parfait et permettent un démontage aisé.

Ce dispositif permet l'examen du liquide en cours de mesure. On peut ainsi contrôler l'absence de bulles et, le cas échéant, suivre des changements de coloration.

Le blindage de l'ensemble est très suffisant; on ne constate aucune variation par effet de main.

Nous disposons de 5 paires d'armatures cylindriques en acier inoxydable. Les dimensions sont les suivantes :

Armatures internes :	diamètre intérieur :	7,4 mm.
	extérieur :	8,5 —
externes :	diamètre intérieur :	10,5 mm.
	— — :	11,7 —

Hauteurs des cylindres : 3 mm. à 40 mm.

Les capacités s'échelonnent de 1 à 11 pF. Les quantités de liquide nécessaires vont de 0,5 cm³ à 2,5 cm³, à condition d'adapter à chaque format le dispositif en verre convenable.

Avec une cellule sans manchon central et en utilisant comme armature interne un fil de platine, on obtient des capacités pouvant aller, selon les dimensions, de 0,2 à 0,05 pF.

II. — Étalonnage.

Choix des étalons. — On a vu que

$$C_V = \frac{P_2 - P_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

On en déduit
$$\frac{\Delta C_V}{C_V} = \frac{\Delta (P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} + \frac{\Delta (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Pour déterminer C_V on devra utiliser 2 substances dont les constantes diélectriques sont connues avec une précision aussi grande que possible et sont telles que $P_2 - P_1$ soit aussi voisin que possible de la variation maxima $\Delta P.M = 4$ pF. Pour une cellule dont la capacité est de l'ordre de 10 pF, l'étalonnage ne pourra s'effectuer qu'à l'aide de substances telles que

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,4$$

Le benzène et l'hexane ayant fait l'objet de mesures absolues nombreuses et suffisamment concordantes pourraient convenir.

Dans l'International Critical Table, on trouve pour le benzène :

$$\varepsilon_t = 2,282 [1 - \alpha (t - 20)] \quad \text{avec } \alpha = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

D'après HARTSHORN et OLIVER [4] ces chiffres sont relatifs à un benzène pur ayant séjourné plusieurs mois sur Na. Nous relevons dans le mémoire de HARTSHORN les chiffres correspondant à divers degrés d'humidité.

Benzène purifié (A. R. quality), tel quel :	ε_{15} =	2,300
— — après quelques heures sur Na	=	2,294
— — après 6 mois	=	2,292

Toujours d'après HARTSHORN, on peut estimer que ces valeurs sont exactes à $5 \cdot 10^{-4}$ près.

Pour l'hexane, on a les chiffres publiés par HEIL [12]

t° C	0°	20°	40°
ε	1,923	1,893	1,864

La valeur interpolée $\varepsilon_{250} = 1,886$ correspond à celles que donnent TAVASSOLI [10] $\varepsilon_{250} = 1,886$, et THOMSON [11] $\varepsilon_{250} = 1,887$.

Nous avons adopté les chiffres de TAVASSOLI et HEIL, admettant une erreur absolue de 10^{-3} (1).

1. On verra que nos mesures effectuées par la suite avec une cellule de 3 pF étalonnée avec le benzène et l'air concordent avec ces chiffres à 10^{-3} près.

Purification. — Nous sommes partis d'un échantillon de benzène déthio-phéné conservé sur $\text{Cl}_2 \text{Ca}$. On fait une ébullition à reflux sur $\text{Cl}_2 \text{Al}$ pendant 2 jours. On lave 5 fois à l'eau distillée et on laisse séjourner sur $\text{Cl}_2 \text{Ca}$ une semaine. Après distillation, on procède à une ébullition à reflux sur poudre de Cu électrolytique, pendant un jour. Le benzène est enfin distillé à l'abri de l'air atmosphérique et conservé sur des fils de Na très propres.

Nous sommes partis d'un échantillon d'hexane KAHLBAUM. On lave à l'acide sulfurique, à l'eau alcaline ($\text{CO}_3 \text{Na}_2$) et 5 fois à l'eau distillée. On sèche pendant une semaine sur $\text{Cl}_2 \text{Ca}$, on distille sur permanganate. Après un séjour sur Na en fil, on fait une dernière distillation et on conserve sur fils de Na.

A l'aide d'ampoules spéciales nous avons pu conserver et manipuler les produits purifiés à l'abri de l'air humide.

Mesures. — On a effectué une double mesure en introduisant le benzène, l'hexane, puis à nouveau le benzène comme vérification. Entre chaque remplissage on lave avec de l'éther de pétrole distillant entre 30° et 40°C . On vide et sèche la cellule à l'aide d'un courant d'air fourni par une petite soufflerie; trois colonnes de $\text{Cl}_2 \text{Ca}$ en assurent la déshydratation.

Pour contrôler la fidélité de l'appareil nous avons effectué plusieurs déterminations, dont les résultats figurent au tableau I :

t°	$10^\circ 75$	$11^\circ 1$	$13^\circ 4$	16°	$20^\circ 1$
$\varepsilon_2 - \varepsilon_1$	0,392	0,392	0,391	0,391	0,390
$P_2 - P_1$	3,299	3,294	3,296	3,289	3,280
C_V	8,41	8,40	8,41	8,41	8,41

Pour l'une des cellules, on trouve

$$C_V = 8,41 + 0,005 \text{ pF.}$$

On a vu que

$$\frac{d C_V}{C_V} = \frac{d (P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} + \frac{d (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

On a, en admettant sur P une erreur maxima de 10^{-3} pF

$$\frac{d (P_2 - P_1)}{P_2 - P_1} = \frac{2}{3\,000}$$

Mais on a vu que ε_1 était connu à 10^{-3} près et ε_2 à $5 \cdot 10^{-1}$ près.

On a donc

$$\frac{d (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \frac{1,5}{400}$$

et, en fait $\frac{d C_V}{C_V} = \frac{1}{240}$ d'où $C_V = 8,41 \pm 0,03$.

L'erreur principale est due à l'incertitude sur la constante de l'hexane. Il semblerait donc indiqué d'utiliser des cellules de petite capacité pouvant

être étalonnées avec le benzène, et l'air dont on connaît la constante à la 5^e décimale près :

$$\varepsilon = 1,00055 \pm 1.10^{-5} \text{ à } 20^{\circ} \text{ C.}$$

Pour $\Delta P.M = 4 \text{ pF}$ on trouve alors $C_v = 3 \text{ pF}$.

Cependant quand on veut déterminer des différences de constantes diélectriques très petites (mesures de moments électriques) il est indispensable d'utiliser une cellule de grande capacité; on devra l'étalonner soit avec le benzène et une autre substance ayant fait l'objet de déterminations absolues précises; soit encore avec le benzène et une solution benzénique de constante diélectrique connue. Nous avons utilisé indifféremment le benzène et l'hexane ou le benzène et une solution benzénique de benzophénone.

III. — Mesures de quelques constantes diélectriques de liquides.

Utilisation de la cellule de 8,41 pF. — Pour mesurer une constante diélectrique on prendra pour référence le benzène pur conservé sur sodium.

Les cellules de grande capacité sont principalement destinées à des mesures de faibles différences de constantes diélectriques.

On a vu que $d(\varepsilon_3 - \varepsilon_2) = 0.0002$, pour $C_v = 10 \text{ pF}$ on pourra les utiliser avec profit non seulement pour les mesures de dipôles mais encore pour suivre de petites variations de ε , ainsi, nous avons examiné les modifications de constante que subit le benzène au cours de sa purification.

On est parti d'un échantillon de benzène déthiophéné D conservé sur $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$ depuis plusieurs années. Désignons par benzène I, l'échantillon obtenu après traitement par $\text{Cl}_3 \text{ Al}$, séjour de quelques heures sur $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$ et distillation; par benzène P, l'échantillon final après ébullition sur cuivre, distillation et séjour de 6 heures sur sodium.

Nous avons pris le benzène P comme référence en admettant qu'il correspond au benzène pur de HARTSHORN et OLIVER conservé 6 heures sur Na.

	Benzène P	$\varepsilon_{15^{\circ},1} = 2,2942$
On trouve :	Benzène D	$\varepsilon_{15^{\circ},1} = 2,2945$
	Benzène I	$\varepsilon_{15^{\circ},1} = 2,3005$

L'échantillon dont on est parti semble donc pratiquement pur. Le produit intermédiaire est certainement humide étant donné la courte durée de son séjour sur $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$. Remarquons en passant que ce benzène I correspond à l'échantillon « A.R. Quality » (benzène purifié non séché) de HARTSHORN et OLIVER

$$\text{A.R. Quality} \quad \varepsilon_{15^{\circ}} = 2,300.$$

Partant du benzène technique T, nous avons effectué une purification par un processus analogue. Un échantillon C après quelques heures de séjour sur Na avait pour constante :

$$\text{Benzène C} \quad \varepsilon_{15^{\circ}} = 2,2958$$

alors que :

$$\text{Benzène T} \quad = 2,2995 \text{ (Réf. : Benzène D)}$$

Les échantillons D, P, T et C ont été mis sur Na pendant 1 mois; on a alors :

Benzène D ₁	$\epsilon_{15^\circ} = 2,2937$ (Réf. : Benzène D) ⁽¹⁾
P ₁	= 2,2925
Benzène T ₁	= 2,2955
C ₁	= 2,2930

Après 6 mois :

Benzène P ₆	$\epsilon_{15^\circ} = 2,2922$ (Réf. : Benzène D) ⁽¹⁾
C ₆	= 2,2925

HARTSHORN et OLIVER donnent après un séjour de 6 mois : $\epsilon_{15^\circ} = 2,2925$.

Signalons que pour tous ces échantillons de benzène l'indice de réfraction est identique jusqu'à la 4^e décimale.

$$n_{15^\circ}^D = 1,5039$$

Nous avons en outre mesuré les coefficients de température (les déterminations ont été faites, entre 13° et 16° C); on a trouvé dans tous les cas

$$\frac{d\epsilon}{dt} = 0,0019$$

Utilisation des autres cellules. — Nous avons utilisé nos cellules démontables de 10 et 3 pF pour la mesure précise de quelques hydrocarbures, dans le but de vérifier certains chiffres publiés et de s'assurer ainsi du bon fonctionnement de l'appareillage. Nous sommes partis de produits Kahlbaum dont on a contrôlé les points d'ébullition et les indices de réfraction. Les mesures ont été faites après séjour de 1 mois sur Na.

TABLE II

	PE/760	n_{20}^D	Après distillation	Après 1 mois sur Na
HEXANE	68° 7	1,3750	$\epsilon_{15^\circ 1} = 1,900$ $\epsilon_{20^\circ 0} = 1,894$ $\epsilon_{25^\circ 2} = 1,887$	$\epsilon_{15^\circ 2} = 1,898$ $\epsilon_{19^\circ 8} = 1,892$ $\epsilon_{25^\circ 0} = 1,884$
CYCLOHEXANE	80° 9	1,4261	$\epsilon_{14^\circ 2} = 2,037$ $\epsilon_{15^\circ 8} = 2,035$	$\epsilon_{13^\circ 7} = 2,033$ $\epsilon_{20^\circ} = 2,025$
METHYLCYCLOHEXANE	100°	1,4235	$\epsilon_{15} = 2,087$	$\epsilon_{15^\circ 1} = 2,085$
O. DIMÉTHYL-CYCLOHEXANE	123°	1,4271	$\epsilon_{15^\circ 1} = 2,126$	
MÉTAXYLÈNE	133° 6		$\epsilon_{14^\circ 1} = 2,373$ $\epsilon_{15^\circ 6} = 2,370$ $\epsilon_{16^\circ 2} = 2,369$	$\epsilon_{13^\circ 7} = 2,273$
DIOXANE	101°	1,4222	$\epsilon_{20^\circ} = 2,216$ $\epsilon_{25^\circ} = 2,205$	

1. Nous ne disposions pas encore du thermostat réglable au moment de ces mesures; les valeurs ϵ_{15° résultent d'une interpolation.

Nos résultats pour l'hexane sont en bon accord avec les chiffres de HEIL [12], TAVASSOLI [10], THOMSON [11].

Pour le cyclohexane, des mesures de M^{lle} HADAMARD [5] on déduit :

$$\varepsilon_{13.7} = 2,032$$

En extrapolant nos résultats on a

$$\varepsilon_{25} = 2,017$$

alors que : THOMSON [11], EARP et GLASTONE [14], HOOPER et KRAUSS [15] donnent :

$$\varepsilon_{25} = 2,016 \quad 2,026 \quad 2,012 \text{ respectivement.}$$

Pour le méthylcyclohexane, des mesures de PYLE [16] on déduit

$$\varepsilon_{15} = 2,086.$$

Aucune publication n'a été faite, à notre connaissance, sur l'o.diméthylcyclohexane; remarquons toutefois que le méthylcyclohexane se situe exactement entre le cyclohexane et notre diméthylcyclohexane :

$$2,030 \quad 2,085 \quad 2,126.$$

Pour le métaxylène on déduit des mesures de :

OTTO et WENSKE [17]	$\varepsilon_{13.7} = 2,377$
HEIL [12]	$= 2,379$
PYLE [16]	$= 2,374$

Pour le dioxane également, nos résultats ⁽¹⁾ sont en accord avec les chiffres publiés par A. TAVASSOLI [10], E. P. LINTON [18], H. LUMBROSO [19].

On voit qu'il y a une bonne concordance entre nos déterminations et celles qui viennent d'être publiées récemment.

En utilisant des cellules de capacité $C_v = 0,166$ pF (avec le condensateur P) ou de capacité comprise entre 2 et 6,5 pF (avec le condensateur C), nous avons fait quelques mesures sur des substances de grande constante diélectrique. On étalonne avec l'alcool éthylique absolu.

$$\varepsilon_{15^{\circ}} = 25,4 \pm 0,1.$$

Un mois après sa préparation, l'alcool absolu, conservé en flacon émeri, avait une constante diélectrique légèrement différente

$$\varepsilon_{15^{\circ}} = 25,7.$$

Pour l'alcool absolu technique on trouvait :

$$\varepsilon_{15^{\circ}} = 25,9.$$

Le réfractomètre et l'alcoomètre ne permettaient pas de distinguer ces trois échantillons.

1. Voir p. 48.

L'alcool technique à 95° a une constante qui varie entre 28,1 et 28,4 (15° C) selon la provenance; on pourrait utiliser la constante diélectrique pour l'étude des mélanges eau-alcool; il suffirait de construire, une fois pour toutes, la courbe $\varepsilon = f$ (concentration). Une mesure de ε et une interpolation graphique permettraient de doser le mélange rapidement et avec une grande précision.

Nous avons mesuré un échantillon de glycérine du Laboratoire; on a trouvé :

$$\varepsilon_{17^\circ} = 43,2 \pm 0,2$$

DANFORTH [20] donne

$$= 45,9$$

KEUTNER [21]

$$= 42,8 \quad \text{pour la glycérine absolue.}$$

Avec l'eau distillée on a obtenu :

$$\varepsilon_{18^\circ} = 80,5 \pm 0,4$$

ALIMOVA [22] donne

$$\varepsilon_{17} = 81,0$$

HALBEDEL [23]

$$\varepsilon_{20} = 80,4$$

LINTON et MASS [24]

$$\varepsilon_{25} = 79,2.$$

CHAPITRE IV.

MESURES DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES DE GAZ

A l'appareillage utilisé pour les mesures de moments polaires en solution nous avons dû adjoindre une cellule pour les déterminations en phase gazeuse. Mais les constantes diélectriques de gaz sont très faibles. Ainsi, l'air à 20° C et sous 760 mm. a un pouvoir inducteur spécifique égal à 1,000546 selon GROVES et SUGDEN [25], 1,00537 selon WATSON et RAMASWAMY [26] : on voit que l'accord n'est pas encore réalisé sur la 6^e décimale entre les plus récentes déterminations publiées.

Notre dispositif nous permettant des mesures de capacité reproductibles à $\pm 0,0005$ pF, pour atteindre une précision suffisante dans les déterminations de constantes diélectriques de gaz il était nécessaire de construire une cellule ayant une capacité à vide d'environ 100 pF.

L'introduction de cette cellule dans le circuit de mesure pouvait être admise; le condensateur variable G permet en effet de compenser une variation de capacité dans le circuit plaque voisine de 150 pF. Cependant, le circuit de vérification V n'ayant pas une capacité suffisante pour permettre l'accord, nous avons dû mettre en parallèle un condensateur variable supplémentaire. Ce condensateur monté sur porcelaine a une capacité pratiquement insensible aux variations de températures qui sont susceptibles de se produire à l'intérieur de l'appareil.

I. — Réalisation de la cellule.

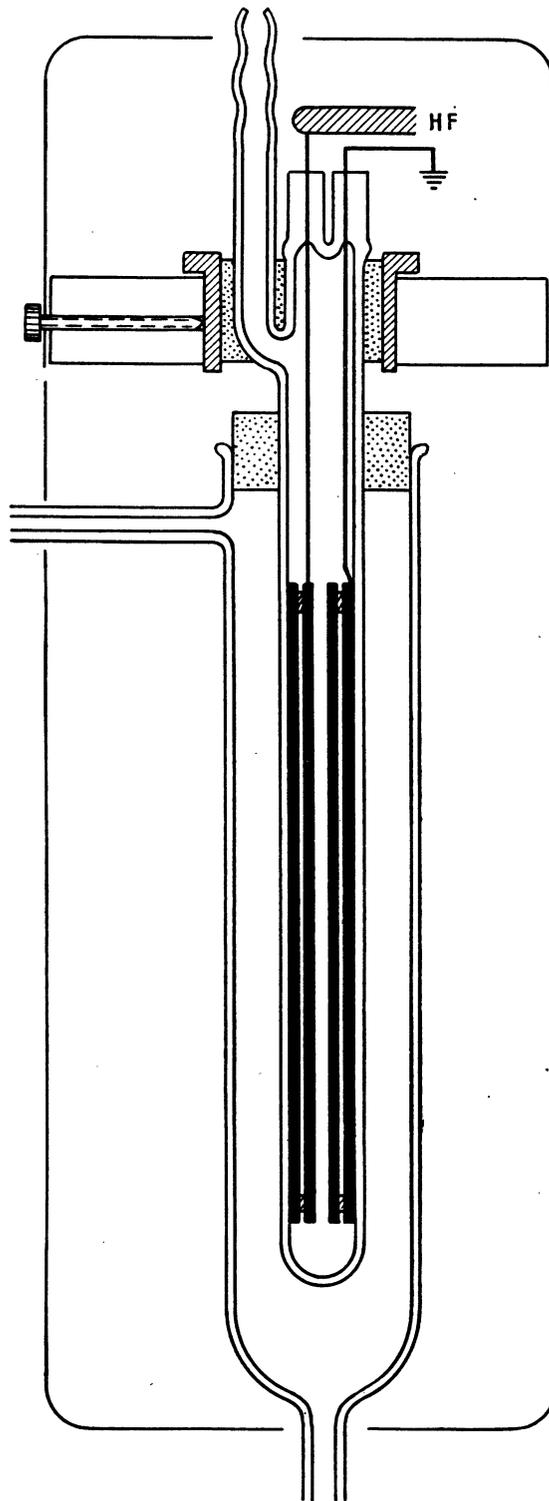
Nous avons adopté un montage analogue à celui de GROVES et SUGDEN [25]. Les armatures sont constituées par 2 tubes cylindriques d'acier inoxydable, maintenus concentriques par 6 petites baguettes de verre : à cet effet le cylindre interne porte 3 encoches à chaque extrémité. L'assemblage se fait à l'étau.

Les connections sont assurées par des fils d'acier inoxydable soudés électriquement aux armatures.

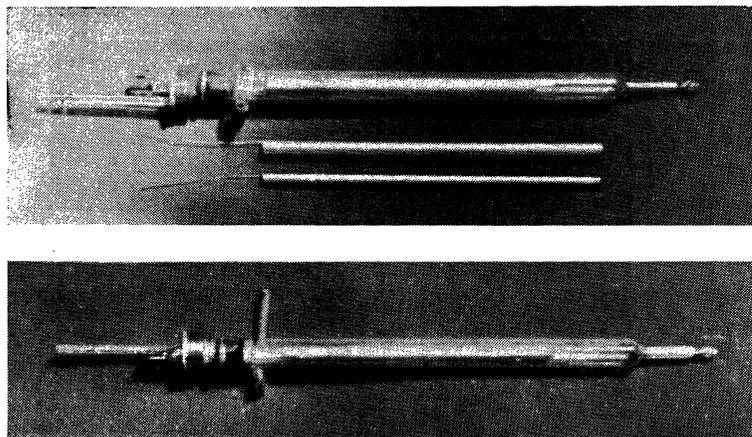
Les armatures sont placées dans un tube de verre scellé à une extrémité; à l'autre extrémité les fils de connection sortent par deux orifices capillaires obturés à la picéine. Cette cellule est facilement démontable; il suffit de couper l'extrémité scellée. Elle permet des mesures à basse température et jusqu'au voisinage de + 80° C, les joints de picéine étant suffisamment éloignés du condensateur et de l'enveloppe thermostatique. Dans une autre version, les fils de connection aboutissent à deux sorties en tungstène soudées au pyrex; la cellule peut alors être utilisée à haute température.

L'ensemble est introduit dans une enveloppe thermostatique à circulation de liquide, ou dans un four stabilisé.

La cellule est cimentée à un collier de bronze qui peut se fixer au support blindé utilisé pour les mesures de liquide.



Cellule à gaz.



Cellules à gaz.

On a vérifié qu'une telle cellule ne présentait pas de variation sensible de capacité à vide entre 0° et 70° C, écart de température suffisant pour les mesures que nous nous proposons d'effectuer.

II. — Étalonnage.

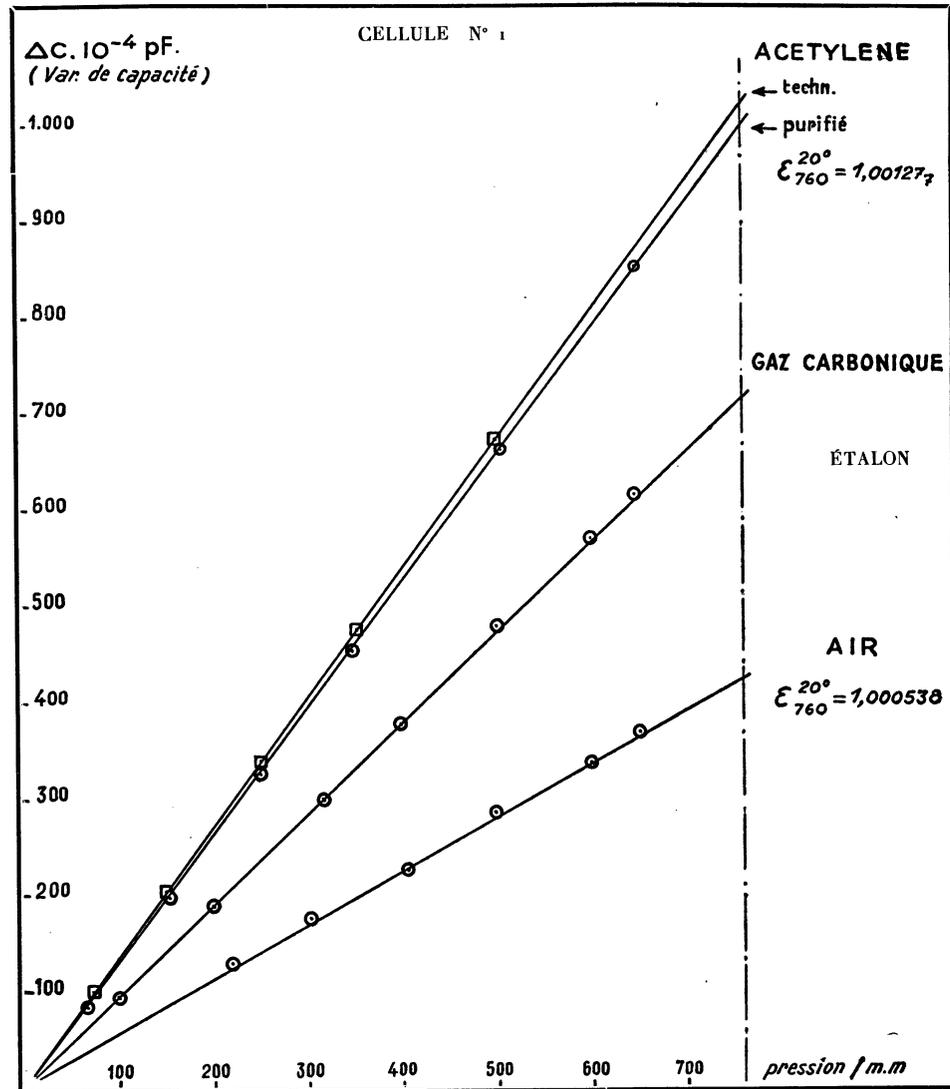
Choix des étalons. — Nous avons réalisé l'étalonnage avec des gaz de constantes diélectriques connues. GROVES et SUGDEN avaient adopté pour leur étalonnage la moyenne des constantes diélectriques de l'air et du CO_2 données par BRYAN et SANDERS [27], STUART [28] et ZAHN [29]. Une étude critique de WATSON, RAO et RAMASWAMY [26] a montré qu'il n'était pas indiqué de prendre l'air comme substance de référence.

En effet, l'air a une faible constante diélectrique et il est très difficile d'enlever complètement les dernières traces d'humidité. Nous avons pu constater l'exactitude de ce dernier point. Au cours de mesures effectuées pendant une période de plusieurs mois avec la même cellule on a obtenu des écarts pouvant aller jusqu'à 2 %. La déshydratation était effectuée dans les mêmes conditions à travers trois colonnes de 40 cm., contenant du chlorure de calcium et une colonne contenant de l'anhydride phosphorique. Au préalable l'air était débarrassé du CO_2 par passage sur la potasse.

Par contre le CO_2 semble convenir beaucoup mieux aux étalonnages. D'une part sa constante diélectrique est supérieure à celle de l'air et il paraît beaucoup plus facile d'arriver à un séchage complet de ce gaz par passage sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique. L'écart entre différentes mesures est inférieur à 0,5 %. Cependant nous signalerons que le gaz carbonique provenant de bombes et n'ayant pas subi d'autres purifications que le séchage présente un écart de 1 % avec le CO_2 préparé à partir du bicarbonate.

Mesures. — Nous avons adopté, pour la constante diélectrique du gaz carbonique, la valeur donnée par WATSON [26] :

$$\varepsilon_{20^{\circ}}^{760} = 1,000917$$



La capacité à vide des cellules n° 1 et n° 2 étant :

$$C_1 = 78,5 \text{ pF.}$$

$$C_2 = 95,8 \text{ pF.}$$

nous trouvons comme moyenne pour l'air :

$$\epsilon_{20^{\circ}}^{760} = 1,000538$$

alors que WATSON indique :

$$\epsilon_{20^{\circ}}^{760} = 1,000537$$

Pour l'acétylène technique nous avons trouvé :

$$\epsilon_{20^{\circ}}^{760} = 1,00130$$

Après purifications (passage sur sulfate de cuivre, acide chromique, potasse et anhydride phosphorique) nous obtenons :

$$\epsilon_{20^{\circ}}^{760} = 1,001251$$

valeur en bon accord avec celle que donnent WATSON, RAO et RAMASWAMY. Ces auteurs se proposant de vérifier la non polarité de ce composé avaient apporté un très grand soin à sa purification. Ceci peut expliquer leur chiffre très légèrement inférieur.

Ces vérifications faites, nous avons pu mesurer la constante diélectrique du monovinyl-acétylène, préparé par MM. MIGNONAC et LELEU [30].

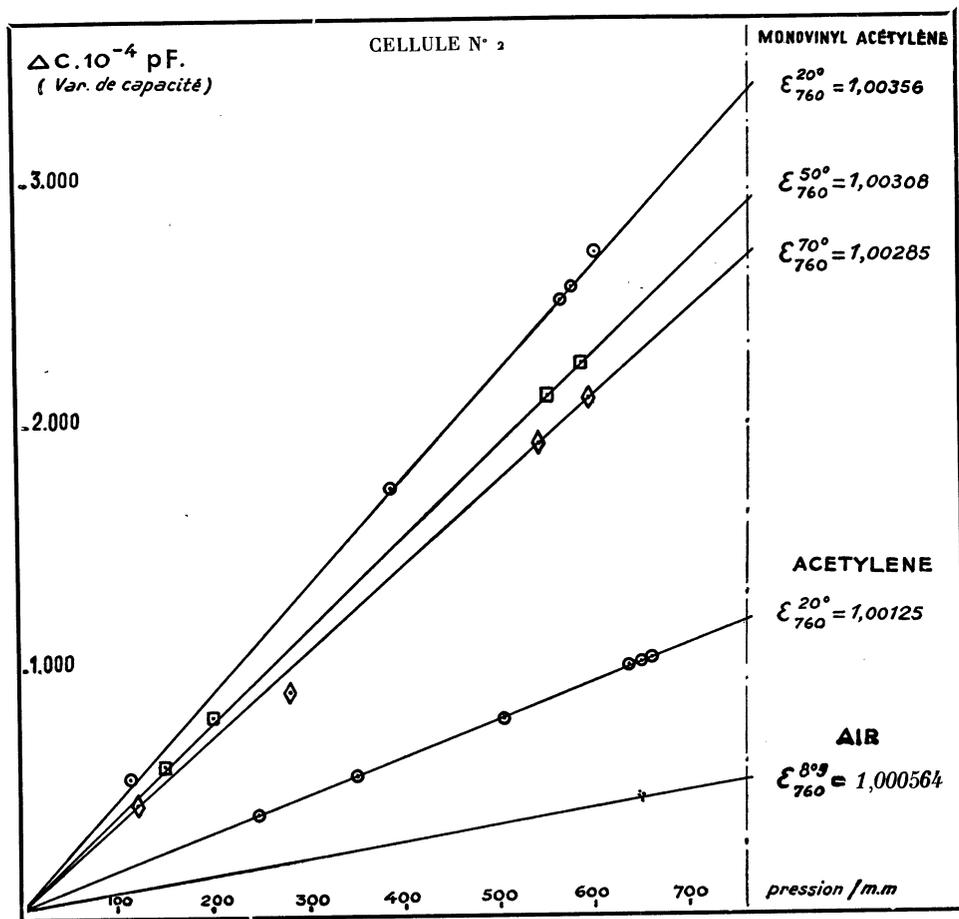
III. — Constante diélectrique du monovinyl-acétylène.

Purification. — Le monovinyl-acétylène était obtenu par polymérisation de l'acétylène sur sels cuivreux. Il contenait comme impuretés principales de l'acétylène dissous et du divinyl-acétylène. Nous l'avons purifié par distillations répétées et séché par passage sur chlorure de calcium. Si on porte sur un graphique la constante diélectrique (rapportée à 20° sous 760 mm.) des différentes fractions, on obtient une courbe présentant une partie montante, un palier puis à nouveau une partie montante. Cette courbe est absolument analogue aux courbes de tension de vapeur obtenues par MM. MIGNONAC et CIQUIER [31] au cours de fractionnements par vides partiels.

La première partie de la courbe montre que les fractions initiales contiennent de l'acétylène, la dernière partie que les fractions ultimes s'enrichissent en divinyl-acétylène.

En isolant les fractions moyennes et en refractionnant on arrive à un produit dont la constante diélectrique demeure inchangée, dont la tension de vapeur (620 mm. à 0° C) est identique à celle qu'ont trouvés NIEWLAND [32] et MM. MIGNONAC et CIQUIER [31]. Par spectrographie dans l'U.V., on retrouve encore les bandes du divinyl-acétylène, mais très affaiblies. MIGNONAC et CIQUIER ont pu montrer que le monovinyl-acétylène obtenu dans ces conditions contenait moins de 0,5 % de divinyl-acétylène.

Mesures. — Nous avons mesuré les constantes diélectriques du monovinyl-acétylène à 20°, 50° et 70° C. et pour différentes pressions. Il est intéressant de noter que la variation de constante diélectrique est sensiblement linéaire jusqu'à 500 mm.



A partir de la constante diélectrique ϵ , de la pression p et de la température absolue T , on peut calculer la polarisation totale

$$P = \frac{\epsilon - 1}{p \cdot 4,810} \cdot T \cdot 10^9$$

Connaissant P à plusieurs températures, il est aisé de calculer le moment dipolaire μ .

On a les relations :

$$T \cdot P = a T + b$$

$$\mu = 0,0127 \cdot b$$

(cf. III^{me} partie, chapitre II).

CHAPITRE V.

MESURES DES MOMENTS ÉLECTRIQUES PAR UNE MICROMÉTHODE

Simplification dans le calcul des dipôles.

COHEN HENRIQUEZ [24] a proposé pour le calcul des moments électriques en solution benzénique très diluée à 20° C, la formule réduite

$$\mu^2 = 47,4 \left(0,189 \frac{\delta}{f_2} - 0,567 \frac{\Delta}{f_2} - 0,044 \frac{\delta^2}{f_2} \right) M_{12} \cdot 10^{-39} \text{ CGS}$$

δ : différence des constantes diélectriques de la solution et du benzène pur à 20° C.

Δ : différence des indices de réfraction à 20° C.

f_2 : concentration moléculaire du corps dissous.

$M_{12} = M_1 f_1 + M_2 f_2$: poids moléculaire moyen de la solution.

Pour obtenir cette expression à partir des formules classiques l'auteur a fait les approximations suivantes :

Il admet que le carré de l'indice du solvant est égal à sa constante diélectrique.

Remarquons cependant que :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= 2,282 \text{ à } 20^\circ \text{ C} & n^D_1 &= 1,501 \text{ à } 20^\circ \text{ C} \\ n^2_1 &= 2,253 \end{aligned}$$

soit une erreur de 1,5 %.

Il admet que la polarisation de la substance pour $f_2 \leq 0,005$ est sensiblement égale à la polarisation extrapolée pour une dilution infinie et que la densité de la solution ainsi diluée est égale à la densité du solvant pur.

Dans son premier mémoire et dans ses publications ultérieures, COHEN HENRIQUEZ [33] donne un certain nombre de moments électriques mesurés à l'aide de cette formule. Mais les déterminations ont porté sur des composés d'un type très particulier de sorte qu'aucune vérification n'est possible par comparaison avec des mesures effectuées selon la méthode classique par d'autres auteurs. Pour combler cette lacune nous avons mesuré les moments électriques de quelques composés déjà déterminés par le processus habituel.

Formule de COHEN-HENRIQUEZ			
BENZOPHÉNONE	$\varepsilon_{20} = 3,05$	BERGMAN	$\varepsilon_{20} = 2,95$ [34]
		ZAHN	$= 2,99$ [35]
		FUCHS et DONLE	$= 3,00$ [36]
TRIPHÉNYLCARBINOL	2,15	SMYTH et DORNTE	$= 2,11$ [37]
ALCOOL ÉTHYLIQUE	1,80	WOLF et GROSS	$= 1,71$ [38]
		HOECKER	$= 1,70$ [39]
		LUMBROSO	$= 1,70$ [19]

Devant ces résultats, il nous a paru intéressant de reprendre les calculs de COHEN HENRIQUEZ sous une forme sensiblement différente.

On sait que la formule de DEBYE peut se mettre sous la forme

$$\mu = 0,01273 \sqrt{(P_{2\infty} - RM_D)} T. 10^{-18} \text{ CGS}$$

$P_{2\infty}$, étant la polarisation totale de la substance extrapolée pour une dilution infinie.

RM_D , la réfraction moléculaire ou polarisation électronique de la substance ($P_{E2} = RM_D$).

Admettons qu'il soit possible d'effectuer des mesures suffisamment précises sur des solutions très diluées au point que $P_2 = P_{2\infty}$.

Nous remarquerons que pour des dilutions $f_2 \leq 0,005$ l'erreur commise est du même ordre que l'erreur d'extrapolation. Ceci apparaît sur n'importe quel graphique de dilution. (ERRERA [40], TRUNEL [9], LUMBROSO [19], SUTTON [41].)

On peut écrire :

$$P_{12} = P_1 f_1 + P_2 f_2 \quad \text{et} \quad P_{E12} = P_{E1} f_1 + P_{E2} f_2.$$

Il vient :

$$\mu = 0,01273 \sqrt{\frac{1}{f_2} [P_{12} - P_{E12} - f_1 (P_1 - P_{E1})]} T. 10^{-18} \text{ C G S}$$

Par définition :

$$P_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1} \quad \text{et} \quad P_{E1} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1}$$

Avec le benzène à 20° C : $\epsilon_1 = 2,282$, $n_1 = 1,5010$

$$f_1 (P_1 - P_{E1}) = 0,00478 \frac{M_1}{d_1} f_1$$

Reprenant les notations de COHEN HENRIQUEZ, on peut écrire pour la solution : $\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \delta$ et $n_{12} = n_1 + \Delta$

Il vient :

$$P_{12} = \frac{\epsilon_1 - 1 + \delta}{\epsilon_1 + 2 + \delta} \cdot \frac{M_{12}}{d_{12}} \quad P_{E12} = \frac{(n_1 + \Delta)^2 - 1}{(n_1 + \Delta)^2 + 2} \cdot \frac{M_{12}}{d_{12}}$$

Posons : $\epsilon_1 + 2 = u$ et $n_1^2 + 2 = v$.

Développons en série de MAC-LAURIN en nous limitant aux termes en Δ , δ et δ^2 (nous verrons plus loin que les termes en Δ^2 et δ^3 sont parfaitement négligeables)

$$P_{12} = \frac{u - 3 + \delta}{u + \delta} = 1 - \frac{3}{u} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\delta}{u}} = 1 - \frac{3}{u} \left(1 - \frac{\delta}{u} + \frac{\delta^2}{u^2} \dots \right)$$

$$P_{E12} = 1 - \frac{3}{(n_1 + \Delta)^2 + 2} = 1 - \frac{3}{v} \frac{1}{1 + \frac{2 n_1 \Delta}{v}} = 1 - \frac{3}{v} \left(1 - \frac{2 n_1 \Delta}{v} \dots \right)$$

On a, en remplaçant u et v par leurs valeurs :

$$P_{12} - P_{E_{12}} = \frac{M_{12}}{d_{12}} (0,1636 \delta - 0,4979 \Delta - 0,03821 \delta^2 + 0,00477)$$

Avec $T = 273^\circ$, $M = 78$, $d = 0,8785$

$$\mu = 2,179 \sqrt{\frac{M_{12}}{d_{12}} \times \frac{1}{f_2} (0,1636 \delta - 0,4979 \Delta - 0,03821 \delta^2 + 0,00477) - 0,425 \frac{f_1}{f_2}}$$

$$\mu^2 = 4,75 \left[\frac{M_{12}}{d_{12}} \left(0,1636 \frac{\delta}{f_2} - 0,4979 \frac{\Delta}{f_2} - 0,03821 \frac{\delta^2}{f_2} + 0,00477 \right) - \frac{0,425}{f_2} + 0,425 \right]$$

On voit que cette formule fait intervenir le rapport de la variation de constante diélectrique à la concentration $\frac{\delta}{f_2}$ et le rapport de la variation d'indice à la concentration $\frac{\Delta}{f_2}$. Or, avec des solutions suffisamment diluées ces rapports sont pratiquement constants lorsque la concentration varie. Nous avons pu le constater expérimentalement dans tous les cas étudiés. Ceci ressort également des travaux de BERGMANN et FISCHER [42], LEFÈVRE [43].

Dans ces conditions notre hypothèse de départ se trouve justifiée. On voit également qu'il n'est pas nécessaire de mesurer δ et Δ sur la même solution.

Calculé avec cette formule, le moment polaire est identique à celui que fournit le processus habituel.

Nous avons cependant envisagé deux autres simplifications :

1° On peut supprimer les mesures de densité; en effet lorsqu'on opère sur des solutions dont $f_2 < 0,01$, on a $d_{12} = d_1 \pm 0,002$.

Si l'on substitue d_1 à d_{12} on commet une erreur de l'ordre de 1/300. Dans nos mesures et dans un grand nombre de publications examinées il ne nous a pas été possible de trouver entre d_1 et d_{12} une différence supérieure à 0,003. En admettant cette valeur extrême, l'erreur commise en substituant d_1 à d_{12} serait de 1 %. La quantité d_1 étant sous radical on voit que l'erreur résultante sur μ est très petite; elle est du même ordre que l'erreur provenant de l'impossibilité de mesurer exactement la polarisation atomique.

On peut alors écrire :

$$\mu = 2,179 \sqrt{M_{12} \left(0,1862 \frac{\delta}{f_2} - 0,567 \frac{\Delta}{f_2} - 0,0435 \frac{\delta^2}{f_2} + \frac{0,00543}{f_2} \right) - \frac{0,425}{f_2} + 0,425}$$

ou

$$\mu^2 = 4,75 \left[M_{12} \left(0,1862 \frac{\delta}{f_2} - 0,567 \frac{\Delta}{f_2} - 0,0435 \frac{\delta^2}{f_2} + \frac{0,00543}{f_2} \right) - \frac{0,425}{f_2} + 0,425 \right]$$

2° On arriverait à une expression encore plus simple en admettant que

$$\frac{M_{12}}{d_{12}} = \frac{M_1}{d_1}$$

D'après les chiffres de nos propres mesures et ceux que l'on peut trouver dans de nombreuses publications l'erreur commise lors de cette substitution est inférieure à

$$0,5 \% \text{ pour } f_2 \leq 0,005$$

$$1 \% \text{ pour } f_2 \leq 0,01$$

L'erreur sur μ étant réduite de moitié cette approximation sera parfaitement acceptable dans la plupart des cas.

La formule donnant le moment polaire devient alors :

$$\mu = 2,179 \sqrt{0,1452 \frac{\delta}{f_2} - 0,4418 \frac{\Delta}{f_2} - 0,0339 \frac{\delta^2}{f_2} + 0,0042} \cdot 10^{-18} \text{ CGS}$$

ou

$$\mu^2 = 0,689 \frac{\delta}{f_2} - 2,10 \frac{\Delta}{f_2} - 0,161 \frac{\delta^2}{f_2} + 0,020,$$

Dans le benzène à 25°, $d_1 = 0,874$

$$n_1 = 1,49769$$

$$\varepsilon_1 = 2,274$$

$$\mu^2 = 0,706 \frac{\delta}{f_2} - 2,14 \frac{\Delta}{f_2} - 0,16 \frac{\delta^2}{f_2} + 0,0220$$

Dans le benzène à 50°, $d_1 = 0,846$

$$n_1 = 1,4809$$

$$\varepsilon_1 = 2,225$$

$$\mu^2 = 0,815 \frac{\delta}{f_2} - 2,45 \frac{\Delta}{f_2} - 0,193 \frac{\delta^2}{f_2} + 0,0262$$

Par un calcul en tout point identique, on peut obtenir des formules réduites pour la mesure des moments polaires en solution dans l'hexane, le dioxane, etc...

Ainsi pour l'hexane à 10° C, on a :

$$\mu^2 = 1,162 \frac{\delta}{f_2} - 3,195 \frac{\Delta}{f_2} - 0,297 \frac{\delta^2}{f_2} - 0,0118$$

Pour le dioxane à 25° C :

$$\mu^2 = 0,696 \frac{\delta}{f_2} - 2,17 \frac{\Delta}{f_2} - 0,165 \frac{\delta^2}{f_2} + 0,1415$$

Ces formules simplifiées présentent une certaine analogie avec celles de COHEN HENRIQUEZ; elles offrent les mêmes avantages de simplicité et de rapidité pour les calculs. Cependant elles nous paraissent préférables : nous avons mesuré une série de substances dont les moments dipolaires ont été déterminés par la méthode classique. Nous avons obtenu des valeurs concordantes.

TABLE III.

Substances	Mesures personnelles	Déterminations antérieures
HEXANE	$S_B : 0,1 \pm 0,1$	$S_B : 0,05 \rightarrow 0^{[44]}$ Gaz : $0^{[45]}$
BENZÈNE	$S_H : 0,1 \pm 0,1$	$S_H : 0,08 \rightarrow 0^{[44]} [46]$ Gaz : $0^{[45]}$
DIOXANE	$S_B : 0,1 \pm 0,1$	$S_B : 0,4^{[47]} [48] [49] 0,3^{[50]} 0,2 \rightarrow 0^{[10]}$ Gaz : 0
CYCLOHEXÈNE	$S_H : 0,72 \pm 0,02$	$S_H : 0,75^{[51]}$
PHÉNYLACÉTYLÈNE	$S_B : 0,74 \pm 0,02$	$S_B : 0,66^{[52]} 0,78^{[53]} 0,7 - 0,77^{[54]} 0,73^{[55]}$
CHLOROPRÈNE	$S_B : 1,30 \pm 0,02$	$S_B : 1,42^{[56]}$
ÉTHANOL	$S_B : 1,70$	$S_B : 1,74^{[57]} 1,70^{[58]} 1,74^{[59]} 1,70^{[60]}$
TRIPHENYLCARBINOL	$S_B : 2,10$	$S_B : 2,11^{[61]}$
BENZOPHÉNONE	$S_B : 2,98$	$S_B : 2,95^{[62]} [63] [64] [65] 3,00 \pm 0,02^{[66]}$
ADIPONITRILE	$S_B : 3,61$	$S_B : 3,54^{[67]} 3,76^{[68]}$

S_B : Solution benzénique.
 S_H : Solution hexanique.

On peut remarquer que la formule de COHEN HENRIQUEZ (Solvant benzène à 20° C) s'écrirait avec $M_{12} = 78$

$$\mu^2 = 0,698 \frac{\delta}{f_2} - 2,10 \frac{\Delta}{f_3} - 0,163 \frac{\delta^2}{f_2}$$

Le coefficient de $\frac{\Delta}{f_3}$ est identique à celui de la formule que nous avons établie.

Le coefficient de $\frac{\delta^2}{f_2}$ est sensiblement le même.

Le coefficient de $\frac{\delta}{f_2}$ est nettement supérieur (1,5 %).

D'autre part, M_{12} dépassera 78 dans la plupart des cas.

Il n'est pas surprenant que, d'une manière générale, les valeurs des moments calculés avec cette formule soient trop élevées.

Limite de précision. — Sachant qu'on peut mesurer δ à $2 \cdot 10^{-4}$ près avec une cellule de 10 pF, l'erreur sur μ sera tous calculs faits :

$$d\mu \approx \frac{1,4}{\mu} \cdot 10^{-2}$$

on a :

μ	: 0,1	0,20	0,50	1,00	2,00	3,00
$d\mu$: 0,1	0,07	0,03	0,014	0,007	0,005

L'erreur sur Δ sera

$$d \Delta \approx \frac{\mu d \mu}{2.10^6} = 0,7. 10^{-4}$$

Il est donc indispensable de réaliser une mesure d'indice très précise (réfractomètre de Pulfrich avec thermostat au 1/100° de degré).

Nous avons dit qu'il n'est pas essentiel de faire la mesure de Δ avec la solution utilisée pour déterminer δ ; on aura plutôt intérêt à préparer une deuxième solution qu'on utilisera aussitôt pour limiter les erreurs dues à l'évaporation. Pour certaines substances ayant un Δ/f_2 très petit, il sera même nécessaire d'utiliser les solutions de concentration légèrement supérieure.

Exemple de mesure : moments de la Benzophénone.

Partant du produit technique, nous avons adopté le même processus de purification que les auteurs des déterminations précédentes (BERGMANN, ZAHN) : cristallisations répétées dans un mélange alcool-éther. La benzophénone se présente alors sous forme de cristaux blancs dont le point de fusion est 47° 5. Les échantillons destinés aux mesures séjournent au préalable dans un dessiccateur à vide.

On prépare les solutions dans des capsules pèse-filtre. Pour une mesure d'indice au Pulfrich et de constante diélectrique à l'aide d'une cellule de 10 pF on utilise de 2 à 3 gr. de benzène et de 10 à 30 mg. de substance.

TABLE IV.
BENZOPHÉNONE

Solution benzénique à 20° C \pm 0°,01.							
p_1	p_2	f_2	δ	Δ	δ/f_2	Δ/f_2	μ
3.408 mg.	20,1 mg.	0,00253	0,0346		13,7	0,212	2,99
3.129	19,1	0,00261	0,0357		13,65	0,212	2,98
2.557	16,1	0,00269	0,0378		14,0	0,212	3,01
1.490	20,7	0,00592	0,0816	0,00126	13,8	0,213	2,99
1.884	29,3	0,00662		0,00139		0,211	
843	25,2	0,01267		0,00269		0,212	
Solution benzénique à 25° C \pm 0°,01.							
4.560	12,6	0,00118	0,01617		13,7	0,210	3,02
3.393	30,0	0,00378	0,0514		13,6	0,210	3,01
843	25,2	0,01267		0,00265		0,210	
Solution benzénique à 50° C \pm 0°,01.							
2.566	13,0	0,00217	0,0246		11,35	0,210	2,95

p_1 : Poids de benzène.

p_2 : Poids de benzophénone.

f_2 : Concentration molaire.

$\delta = \epsilon$ solution — ϵ benzène.

$\Delta = n$ solution — n benzène.

μ = moment.

On effectue deux ou trois mesures de δ pour des concentrations voisines de 0,005.

Le rapport $\frac{\delta}{f_2}$ est, on le voit, pratiquement constant entre 0,0025 et 0,006.

On a $\frac{\delta}{f_2} = 13,7$ à $20^\circ \text{C} \pm 0,01$.

On détermine de même $\frac{\Delta}{f_2}$ avec f_2 compris entre 0,01 et 0,005, les variations d'indice n'étant pas mesurables avec une précision suffisante lorsque f_2 est inférieur à 0,005.

On voit que $\frac{\Delta}{f_2}$ est pratiquement constant dans cet intervalle de concentration (1).

On a $\frac{\Delta}{f_2} = 0,212$ à $20^\circ \text{C} \pm 0,01$.

On peut alors calculer μ

$$\mu = 2,99 \pm 0,01$$

En solution dans le benzène à 25° , on a également $\frac{\delta}{f_2} = 13,65$. Pour $\frac{\Delta}{f_2}$ la valeur trouvée à cette température est encore 0,210.

D'où : $\mu = 3,00 \pm 0,01$

En solution dans le benzène à 50°C , on trouve $\frac{\delta}{f_2} = 11,35$.

La mesure de $\frac{\Delta}{f_2}$ n'ayant pas été effectuée à cette température, si on utilise la valeur mesurée à 25°C , on obtient : $\mu = 2,9_5$.

Avec un réfractomètre de Pulfrich et un appareil mesurant les capacités au millième de picofarad, la formule simplifiée conduit à une véritable microméthode. On peut, en effet, déterminer un moment électrique sur quelques dizaines de milligrammes de substance, alors que le procédé classique et les appareillages courants en exigent généralement plusieurs décigrammes, quelquefois même plusieurs grammes.

REMARQUE.

Il nous a paru intéressant d'appliquer directement ces formules réduites à quelques valeurs expérimentales publiées récemment et de comparer les résultats ainsi obtenus à ceux qu'avait donné le calcul classique (voir Tableau ci-dessous).

L'accord est particulièrement bon dans le cas des mesures de L. E. SUTTON. En effet, les concentrations (f_2) utilisées par cet auteur sont comprises entre 0,001 et 0,01, alors que celles de H. LUMBROSO sont supérieures à 0,01.

1. Les quantités Δ^2 et δ^3 seraient très petites. Affectées des coefficients 10^{-5} et 10^{-2} que donne le développement en série, elles sont tout à fait négligeables.

La différence entre les valeurs que nous avons obtenues et celles que donne le calcul classique est très inférieure à l'erreur provenant de l'incertitude sur la polarisation atomique. (On sait que certains auteurs négligent P_A tandis que d'autres prennent arbitrairement $P_A = 0,05 P_E$ ou $0,1 P_E$.)

H. LUMBROSO [19]

	Calcul classique	Formule réduite
Phénylacétylène.	0,73	0,71
Acénaphène.	0,97	0,99

L. E. SUTTON [69]

<i>p</i> Benzoquinone.	0,65 ⁽¹⁾	0,66 ⁽¹⁾
Acétylacétonate d'aluminium.	1,44	1,43
<i>pp'</i> Difluorodiphénylsulfure.	0,61 ± 0,03	0,615
<i>p</i> Fluorobromobenzène. . . .	0 ⁽²⁾ — 0,22 ⁽³⁾	0,26
Phénylthiazine.	2,13 ⁽²⁾ — 2,16 ⁽³⁾	2,145
<i>p</i> Fluorobenzophénone. . . .	2,63 ⁽²⁾ — 2,67 ⁽³⁾	2,645

(1) Moment apparent.

(2) En admettant $P_A = 0,05 P_E$.

(3) En admettant $P_A = 0$.

Ainsi, sans utiliser les déterminations de densité, un calcul très simple a permis d'obtenir des moments polaires pratiquement identiques à ceux que donne la méthode habituelle.

DEUXIÈME PARTIE

MOMENTS DIPOLAIRES ET STÉRÉOCHIMIE

CHAPITRE I.

STRUCTURE DU DIOXANE

Une molécule apolaire présente obligatoirement un certain degré de symétrie. On peut déduire d'une étude de composition vectorielle, tous les cas de symétrie qui donnent une résultante nulle.

- 1° Deux axes de symétrie.
- 2° Un plan et un axe de symétrie.
- 3° Trois plans de symétrie.
- 4° Un centre de symétrie.

Exemples : CS_2 , CCl_4 , CH_4 , etc...

Il est particulièrement intéressant d'être fixé sur la polarité du dioxane; en raison de son pouvoir solvant étendu, cette substance est susceptible de rendre de précieux services pour la détermination des moments électriques des substances insolubles dans les solvants apolaires habituels : benzène, hexane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone.

Le dioxane a fait l'objet d'un nombre relativement important de mesures et l'accord est loin d'être parfait entre les différents chiffres publiés. On voit sur le tableau ci-dessous que l'écart est de l'ordre de : 0,5 D — c'est-à-dire, très supérieur aux erreurs de mesures communément admises.

		Méthode	μ
(1929) R. SANGEWALD et A. VEISSBERGER	[70]	Benzène 25° C	0,45
(1930) J. W. WILLIAMS	[71]	—	0,4
(1933) E. C. E. HUNTER et Z. R. PARTINGTON	[72]	B. 20° C	0,4
(1934) J. BOESCHEN et COHEN HENRIQUEZ	[73]	—	0,3
(1934) Ch. SCHMINGAL et E. W. GREENE	[74]	vap. 337° — 487° K	0
(1936) M. KUBO	[75]	vap. 329° — 479° K	0,43
(1937) TAVASSOLI	[10]	B. 20° C	0,18 → 0
(1939) W. C. VAUGHAN	[76]	liqd. 14° — 87° C	0

Il ne fait pas de doute que la détermination d'un moment voisin de zéro est particulièrement délicate; aussi, certains expérimentateurs ont estimé que le dioxane devait avoir un moment nul et que le chiffre un peu supérieur à zéro qu'ils ont trouvé était dû soit à une imprécision de mesure, soit à une purification insuffisante.

Nous avons vu que la microméthode appliquée à la détermination du moment électrique du benzène dissous dans l'hexane, ou à la mesure du moment de l'hexane en solution benzénique, fournissait des chiffres compris entre 0 et 0,15 D. Aussi l'avons-nous utilisée pour étudier le dioxane nécessaire aux déterminations des moments polaires de quelques substances, insolubles dans les autres solvants, que nous nous proposons d'étudier.

Purification du dioxane.

En vue de déterminations physico-chimiques, de nombreux auteurs se sont attachés à purifier le dioxane.

1. — HOOPER et KRAUSS partant du produit commercial font une ébullition à reflux sur NaOH, distillent et terminent par une ébullition sur Na de longue durée. Le dioxane est conservé sur sodium en fil [77].

2. — WILSON et WENZKE partent du dioxane technique, font une ébullition sur sodium pendant plusieurs jours et distillent. Ils recueillent une fraction passant dans un intervalle de $0,2^\circ$ (sans indication de température) [78].

3. — TIMMERMANN partant de 500 gr. de produits Kodak, effectue une série de distillations et cristallisations fractionnées alternantes jusqu'à constance du point de fusion et de la densité [79].

4. — L. EBERT et R. BULL ont indiqué qu'il était possible de débarrasser le dioxane des aldéhydes de bas point d'ébullition en distillant le dioxane après addition d'une solution aqueuse d'un acide inorganique volatil tel que HCl, HBr, H_2SO_3 . Une fraction azéotrope de bas point d'ébullition contenant tout l'acide aqueux, les aldéhydes et une partie du dioxane passe la première [80].

5. — TAVASSOLI, partant du produit technique Poulenc, fait une ébullition à reflux sur sodium pendant plusieurs heures, et distille. La distillation commence à $100^\circ,7$ et finit à $100^\circ,8$. Le premier tiers se congèle entre $10^\circ,5$ et $11^\circ,78$. La seconde portion à $11^\circ,78 \pm 0,01$. La troisième entre $11^\circ,78$ et $11^\circ,9$. La tête et la queue refractionnées donnent des quantités notables (1/2) de dioxane solidifiable à $11^\circ,78$. Il indique que cette méthode est préférable aux cristallisations fractionnées dont le rendement ne dépasserait pas 1/7°. Il signale que ROTH et MEYER ont constaté une légère décomposition avec le temps. Il a vérifié que le dioxane, conservé pendant 7 jours en flacon émeri paraffiné, avait la même constante diélectrique [10].

6. — E. P. LINTON commence par une ébullition avec HCl dilué, sèche sur KOH, fait une ébullition sur Na, distille et recueille sur fil de Na [18].

7. — H. LUMBROSO part du dioxane pur Prolabo, le sèche sur chlorure de calcium et le soumet à une série de cristallisations fractionnées jusqu'à fusion constante ($F = 12^\circ$), puis il le sèche de nouveau sur chlorure de calcium, le rectifie ensuite ($Eb = 100^\circ,5$). Le distillat est alors séché sur sodium [19].

Mode opératoire.

Nous sommes partis du dioxane technique Prolabo. L'échantillon dont nous disposions avait les caractéristiques suivantes :

F = 5°,95 Eb = 85°-100° pour la fraction de tête (1/5°).
100°-101° pour le restant (4/5°).

L'indice de réfraction $n_{20}^D = 1,41795$ pour la première fraction.
 $n_{20}^D = 1,42223$ pour la deuxième fraction.

Abandonnant la première fraction, nous avons effectué une ébullition à reflux sur sodium pendant deux heures. Comme le signale TAVASSOLI on constate la formation de boues colorées en rouge, au fur et à mesure que se poursuit l'ébullition.

On distille : la plus grande partie du dioxane passe entre 100° et 101°. On élimine les têtes et les queues. Le point de congélation est alors 8°,55. L'indice de réfraction $n_{20}^D = 1,4218$ et $n_{25}^D = 1,4197$.

Le point de congélation étant très éloigné de celui du dioxane pur nous avons poursuivi l'ébullition sur sodium pendant une vingtaine d'heures. A la distillation la majeure partie passe toujours entre 100° et 101°. Le point de congélation est monté à 8°,95, l'indice $n_{20}^D = 1,4217$ est pratiquement inchangé. La constante diélectrique est égale à : $\epsilon_{20} = 2,271$, $\epsilon_{25} = 2,260$.

Nous avons mesuré le moment polaire en solution benzénique et trouvé une polarité appréciable (0,4 D).

Lors de ces déterminations toutes les précautions ont été prises pour éviter que le dioxane puisse absorber l'humidité atmosphérique. En particulier les cryométries ont été effectuées dans un appareil étanche. La mesure de constante diélectrique a été effectuée aussitôt après la dernière distillation; on a constaté qu'il ne se produit aucun dégagement gazeux lorsque on introduit un fragment de sodium fraîchement coupé.

L'élimination de l'eau paraissant être totale, nous avons essayé de caractériser les impuretés que l'ébullition prolongée sur sodium et les distillations n'étaient pas parvenues à éliminer.

On constate que le dioxane technique colore rapidement le réactif de Schiff; il en est de même du dioxane après traitement par le sodium fondu. De plus une solution aqueuse de phénol et de dioxane donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration rouge orangé.

Avec la dinitrophénylhydrazine, le dioxane technique donne un précipité orangé très abondant dont le point de fusion n'est pas net (vers 200°). Avec le dioxane ayant subi une ébullition sur sodium, même prolongée, on a un précipité jaune moins abondant dont le point de fusion est exactement celui de la dinitrophenylhydrazone de l'acétaldéhyde (165°).

Nous avons essayé de nous débarrasser des aldéydes par la méthode de L. EBERT et R. BULL. Par addition de 0,5 %, puis de 2 % d'acide chlorhydrique on obtient une fraction importante (1/3) passant entre 90° et 95°. Mais la fraction passant entre 100° et 101°,5 donne encore toutes les

réactions caractéristiques des aldéhydes. Il y a d'autre part un abondant résidu (1/3).

Nous avons ensuite essayé une séparation des aldéhydes par combinaison bisulfite. Le dioxane, ayant subi l'ébullition sur sodium, est distillé en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique pour détruire éventuellement le paraldéhyde; le distillat est recueilli dans une solution concentrée de bisulfite de sodium. On agite pendant deux heures. On sépare la couche liquide et on distille sous vide pour éviter de détruire la combinaison bisulfite pouvant rester en solution.

On renouvelle cette opération; puis le distillat est séché sur la potasse, qui enlève également les traces d'anhydride sulfureux. On décante et distille à nouveau (Eb 101°), on peut alors ajouter directement le sodium en fil, le dégagement gazeux est très faible.

Le réactif de SCHIFF ne donne aucune coloration; on perçoit également une modification de l'odeur. Après deux heures de contact sur sodium le point de congélation est à 11°,5, l'indice de réfraction $n_{20}^D = 1,41992$ $n_{25}^D = 1,42202$.

Après un séjour de 48 heures sur sodium le point de congélation est 11°,8, l'indice de réfraction $n_{20}^D = 1,42212$, $n_{25}^D = 1,42002$ la constante diélectrique $\epsilon_{20} = 2,216$, $\epsilon_{25} = 2,205$.

Après plusieurs mois $n_{20}^D = 1,42224$, $n_{25}^D = 1,42012$.

On constate que le réactif de SCHIFF se colore très légèrement en rose avec un dioxane préparé depuis 48 heures, lorsqu'on le conserve à la lumière du laboratoire. Un échantillon placé à l'obscurité reste négatif pendant quelques temps mais finit par donner également une coloration.

Le moment polaire mesuré aussitôt après la dernière distillation est pratiquement nul.

D'après le tableau ci-dessous on voit que l'accord est loin d'être parfait entre les différentes valeurs des constantes physiques attribuées au dioxane.

	Fus.	Eb.	n^{20°	n^{25°	ϵ^{20°	ϵ^{25°
(1932) UHLICH et NESPITAL [81]						2,233
(1934) HOOPER et KRAUSS [77]	11°78	101°/761				2,181
(1934) COHEN HENRIQUEZ [82]	9°5-11°					
(1935) WILSON et WENZKE [78]						2,2375
(1936) M. KUBO [75]	10°-11°8	100°8-101°1				
(1937) TIMMERMANS [79]	11°80	101°4/760	1,42226	1,42016		
(1938) TAVASSOLI [10]	11°8	100°8				2,201
(1939) W. C. VAUGHAN [76]						2,280
(1940) E. P. LINTON [18]		103°3				2,205
(1951) LUMBROSO [19]	11°8	100°5-101°	1,4225		2,226	2,215
Mesures personnelles	11°80	101°	1,42212	1,42002	2,216	2,205
			↓	↓		
			1,42224	1,42012		

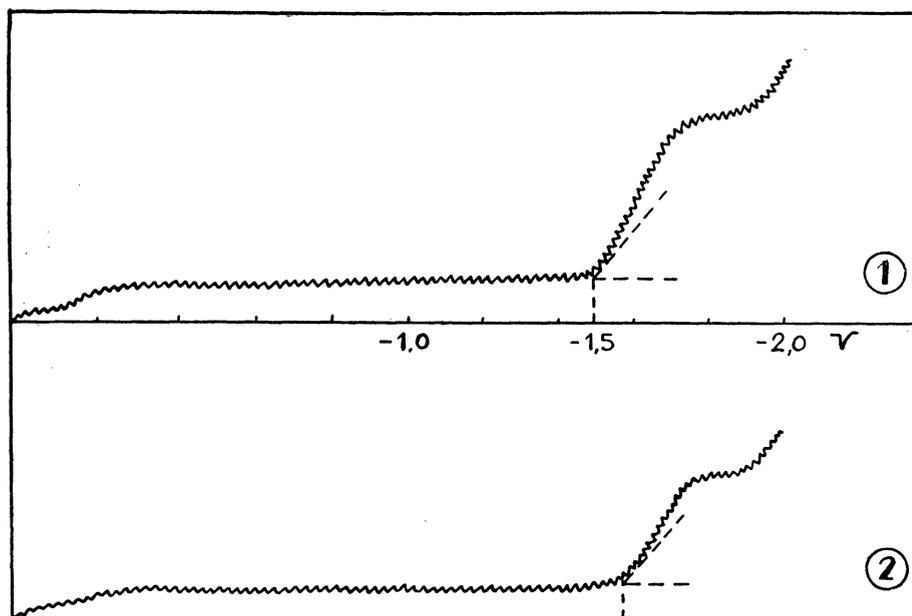
Nos chiffres sont très voisins de ceux de TIMMERMANNs en ce qui concerne le point d'ébullition, le point de congélation et l'indice de réfraction. La valeur de la constante diélectrique que nous avons trouvée est située entre celles que donnent A. TAVASSOLI [10], E. P. LINTON [18] et H. LUMBROSO [19]. Des écarts de quelques unités de la troisième décimale peuvent provenir de l'hydratation du dioxane à l'air, lors du remplissage des cellules de mesure. Une purification insuffisante est certainement responsable des valeurs élevées trouvées par certains auteurs. On peut expliquer de la même manière le moment polaire appréciable qui a été plusieurs fois indiqué.

D'un autre côté l'étude polarographique des différents échantillons de dioxane en cours de purification a pleinement confirmé ces conclusions.

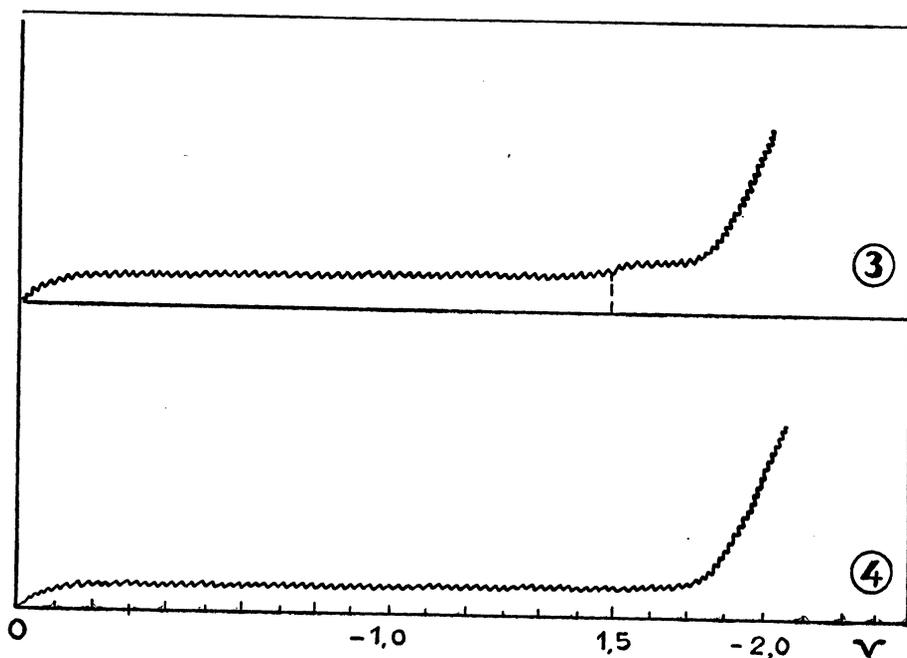
Le dioxane technique et le dioxane traité par le sodium fondu donnent en solution dans KCl (0,1 N) les courbes (1) et (2) de la figure ci-dessous sur lesquelles on voit nettement un palier dont le potentiel (tangente à 45° au début de la courbe) est à $-1,50$ Volt (1), et $-1,58$ Volt (2).

Or, les potentiels de réduction des aldéhydes⁽¹⁾ sont situés précisément entre 1,5 et 1,6 V; en particulier l'acétaldéhyde est à : $-1,6$ V.

Le dioxane traité par le bisulfite a donné par contre la courbe (3), (1^{er} traitement), puis la courbe (4) (2^e traitement). Sur (4), le palier des aldéhydes a complètement disparu. Cette courbe correspond au produit dont le moment est nul.



1. Méthode polarographique d'électro-analyse. E. P. VERDIER, HERMANN, Paris 1943.



Vérification du moment polaire du dioxane en phase vapeur.

Nous avons effectué une mesure de moment polaire du dioxane en phase vapeur, sous une pression de 20 mm. par détermination de la constante diélectrique à différentes températures comprises entre 15° et 65° C.

D'après le tableau de mesure V on voit que la polarisation totale paraît constante et égale à 24,5 cc. \pm 1 cc.

TABLE V.

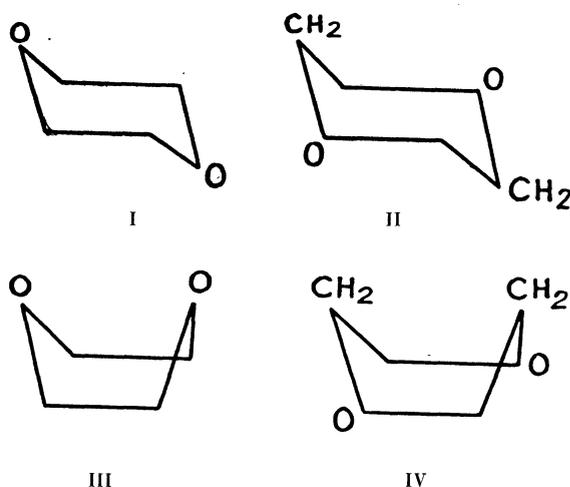
p	$C \cdot 10^{-4}$	t°	T	$(\epsilon - 1) 10^{-3}$	P
20 mm.	80	15°	288°	85	25
20,5	85	25°	298°		
21	75	45°	318°	74	24
21	75	65°	338°		25

On peut donc estimer que le moment polaire est nul dans cet intervalle de température. Une détermination plus précise nécessitait un appareillage spécial permettant des mesures de constantes diélectriques à des pressions de vapeur comprises entre 100 et 200 mm. Nous proposant seulement d'effectuer une vérification nous avons opéré à la pression de vapeur correspondant à la température ambiante.

La valeur de la polarisation totale que nous avons trouvée est en bon accord avec les valeurs données par H. SCHWINGEL et E. W. GREENE [74], GIBBS et SMYTH [83].

Configuration spatiale du dioxane.

Le dioxane ayant un moment nul ou tout au moins extrêmement voisin de 0, on devra admettre la prédominance de configurations spatiales symétriques du type I et du type II. La présence de formes dissymétriques telles que III et IV entraînerait certainement une polarité appréciable.



Il faut toutefois remarquer que la non polarité du dioxane résulte d'une compensation interne. On peut dire que les deux vecteurs moments situés dans le plan perpendiculaire au cycle sont parallèles et de sens contraire. Cependant chacun d'eux doit engendrer dans son entourage un champ relativement intense. Cette polarité locale ne peut pas être perdue de vue. Elle est en relation avec le pouvoir solvant remarquable du dioxane. Mais on doit s'attendre à ce qu'elle provoque une polarisation par induction sur les molécules voisines — E. DARMOIS [84] —. Il faut en tenir compte lorsqu'on utilise le dioxane comme solvant neutre pour les déterminations de moments électriques. Toutefois cette influence est en général assez faible pour que les valeurs des moments déterminés en solution dans le dioxane soit voisines des valeurs obtenues dans le benzène ou l'hexane.

Nous donnons ci-dessous le tableau de mesure de la benzophénone dans le dioxane. Le moment trouvé (3,02) est très légèrement supérieur à celui que nous avons obtenu dans le benzène (2,99).

TABLE VI.

Benzophénone dans le dioxane à 25° C + 0,01.

p_1	p_2	f_2	δ	Δ	δ/f_2	Δ/f_2	μ
3.453 mg.	23,6 mg.	0,00329	0,0450		13,7	(0,26)	3,02
3.240 —	23 —	0,00342	0,04825	0,00090	14,1	0,26	3,05
2.591 —	18,5 —	0,00344	0,04645	0,00090	13,5	0,26	3,00

CHAPITRE II.

STRUCTURES DE QUELQUES DÉRIVÉS
BENZOYLES DU MÉTHANE

La polarité des dérivés benzoylés du méthane a été jusqu'ici fort peu étudiée. A notre connaissance, seul le moment du premier terme a fait l'objet de quelques déterminations.

Acétophénone (monobenzoyl-méthane)	}	2,90 O. FUCHS et H. L. DONLE [85]
		2,77 H. L. GOEBEL et H. H. WENSKE [86]
		2,97 O. HASSEL et A. H. UHL [87]

Nous avons à notre disposition le dibenzoyl-méthane nitrile, le tribenzoyl-méthane et un composé ayant la formule brute du tetrabenzoyl-méthane (1).

Les déterminations de moment polaire ont été effectuées après plusieurs recristallisations dans les solvants neutres utilisés pour les mesures (benzène ou dioxane).

Dans le tableau ci-dessous on trouvera l'ensemble des valeurs expérimentales.

TABLE VII.

DIBENZOYL-METHANE-NITRILE
dans le benzène à 20° C ± 0°,01.

P_1	P_2	f_2	δ	Δ	δ/f_2	Δ/f_2	μ
3.806 mg.	17,4 mg.	0,00143	0,0056	0,00051	3,94	0,36	1,3
2.120	17,6	0,00259	0,00895		3,45	0,36	1,2
2.6675	37,8	0,00441		0,00155		0,355	

TRIBENZOYL-METHANE
dans le dioxane à 25° C ± 0°,01.

4.172	4,90	0,000315	0,0160	0,00018	50,7	0,57	5,79
6.555	10,8	0,000442	0,02062	0,00025	51,25	0,56	5,85

BENZOATE D' α PHENYL $\beta\beta'$ DIBENZOYL-VINYLE
dans le benzène à 20° C ± 0°,01.

3.688	18,6	0,000909		0,00050	27,1	0,55	4,16
3.141	18,8	0,00108	0,0246	0,00058	26,0	0,55	4,12
612,5	11,2	0,00329	0,0280	0,00191		0,58	

dans le benzène à 50° C ± 0°,01.

3.064 mg.	18,2 mg.	0,000955	0,0220		23,0	0,58	4,14
-----------	----------	----------	--------	--	------	------	------

Pour chacun de ces composés nous avons calculé les moments correspondant aux différentes structures possibles : il suffit de faire l'addition vectorielle des moments de tous les groupes polaires constituant la molécule.

1. Ces dérivés ont été préparés par MM. MIGNONAC et FLOTTES [90].

Nous prendrons pour ces moments partiels les valeurs suivantes (1) :

$$\text{CN} = 3,6 \quad \text{CO Ar} = 1,9 \quad \text{CO} = 3$$

Le moment $-\text{C}\equiv\vec{\text{N}}$ est dirigé suivant l'axe de liaison $-\text{C}$.

On admet que le moment $-\text{C}\begin{matrix} \vec{0} \\ \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \text{Ar}$ fait un angle de 70° avec l'axe de liaison $-\text{C}$.

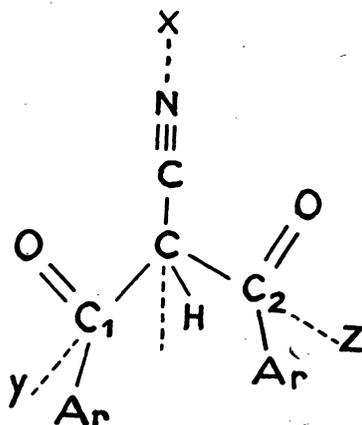
Le moment $>\text{C}\begin{matrix} \vec{0} \\ \swarrow \\ \searrow \end{matrix}$ fait avec un des axes de liaison $-\text{C}$ un angle qu'on prend généralement [19] égal à 120° .

Le moment $\text{C}-\text{H}$ est considéré comme négligeable.

Dibenzoyl-méthane-nitrile.

Le moment dipolaire en solution benzénique a été déterminé à 20°C . Il est de 1,2 D. (Cf. tableau VII.)

1° Nous allons d'abord calculer le moment du dibenzoyl-acétonitrile dans l'hypothèse d'une *libre rotation* complète des $\text{C}=\text{O}$ autour des axes Y et Z.



D'une manière générale si l'on a un système de n vecteurs tournant librement, en désignant par

μ'_i , la projection d'un vecteur μ_i sur l'axe de rotation de ce vecteur,

μ''_i , la projection de ce même vecteur sur un axe normal à l'axe de rotation,

α_{ij} , l'angle que font les directions μ'_i et μ'_j ,

la valeur moyenne de la résultante est donnée par l'expression (2) :

$$\bar{\mu}^2 = \sum \mu'_i{}^2 + \sum \mu''_i{}^2 + 2 \sum' \mu'_i \mu'_j \cos \alpha_{ij}$$

Dans le cas présent on a :

$$\mu_1(\text{C}=\text{O}) \left\{ \begin{array}{l} \mu'_1 = 1,5 \\ \mu''_1 = 2,6 \end{array} \right. \quad \mu_2(\text{C}\equiv\text{N}) \left\{ \begin{array}{l} \mu'_2 = 3,6 \\ \mu''_2 = 0 \end{array} \right.$$

1. Cf. [88], [89].

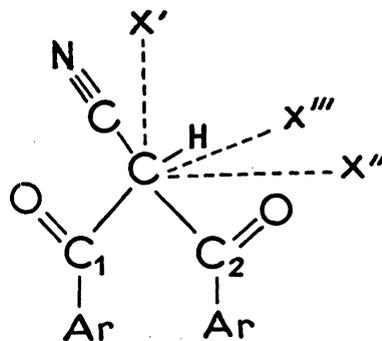
2. Nous devons à M. le Professeur Combes le calcul de cette expression. Nous tenons à lui adresser nos plus vifs remerciements.

$$\mu^2 = 2 \mu'_{1^2} + \mu'_{2^2} + 2 \mu''_{1^2} - 2 \mu'_{1^2} \cos. 30^\circ - 4 \mu'_{1} \mu'_{2} \cos. 30^\circ.$$

$$\text{D'où} \quad \mu = 4,7.$$

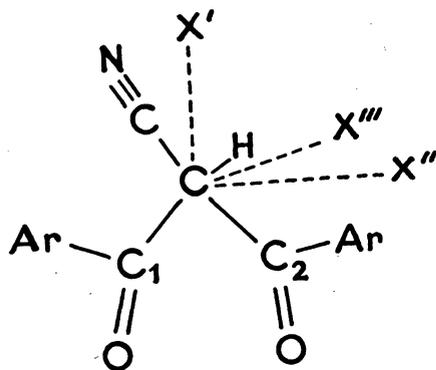
2° Envisageons le cas d'un blocage des C = 0 dans le plan de la figure, le C = N étant en avant ou en arrière de ce plan.

Projetons sur les axes CX' et CX'', bissecteurs des angles $\widehat{C_1, C, C_2}$ et $\widehat{H, C, CN}$, et sur l'axe CX''' normal au plan de la figure. On obtient aisément les valeurs des moments correspondant aux trois positions suivantes :



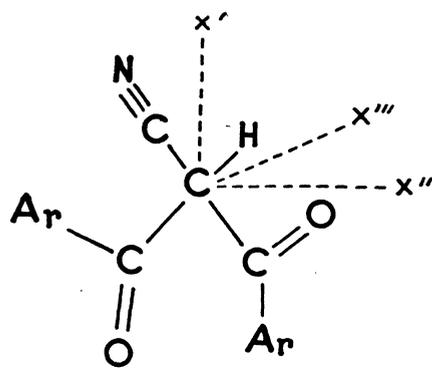
I

$$\mu = 5,35$$



II

$$\mu = 4,92$$

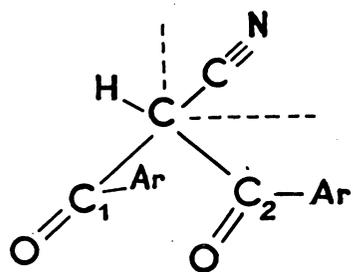


III

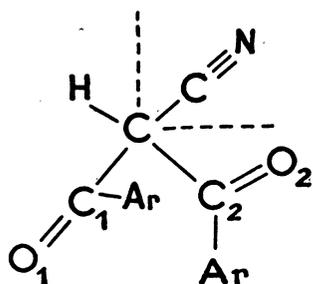
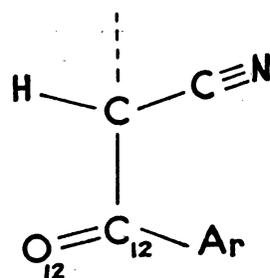
$$\mu = 4,03$$

3° Calculons les moments dans le cas d'un blocage des C = 0, l'un dans le plan passant par les axes C—C₁ et C—C≡N, l'autre dans le plan passant par les axes C—C₂ et C—C≡N.

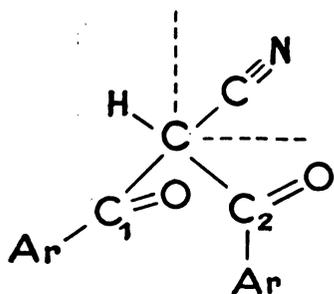
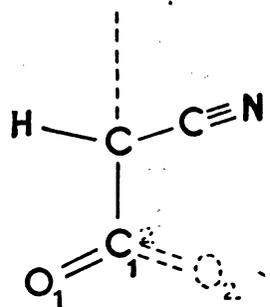
On doit envisager les trois positions :



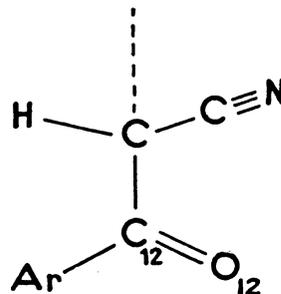
I'
 $\mu = 2,4$



II'
 $\mu = 3$



III'
 $\mu = 6$



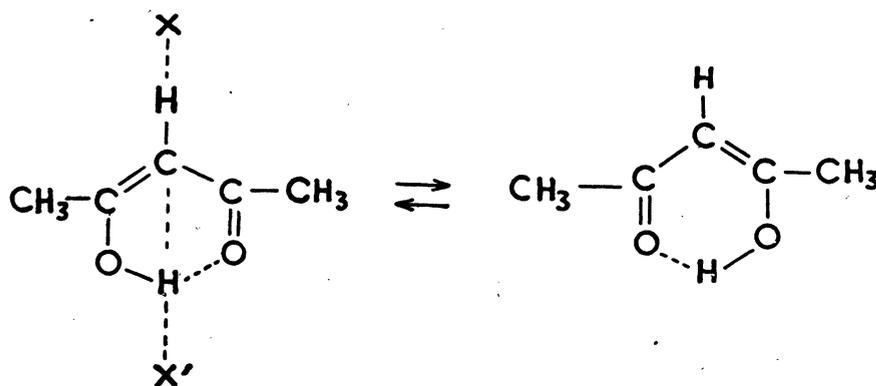
Si nous admettons que le dibenzoyl-acétonitrile se présente sous la forme cétonique dans les conditions de la mesure, le moment trouvé ne correspondrait ni à la libre rotation, ni à un blocage dans une des six positions dont les moments sont respectivement :

5,35 4,92 4,03 2,4 3 6

On remarque toutefois que la structure I', dans laquelle les deux atomes d'oxygène sont situés du côté de l'hydrogène méthanique, correspond au moment le plus voisin du moment trouvé (1, 2). C'est la configuration la plus proche de la forme chélatée, dont nous allons maintenant calculer le moment polaire.

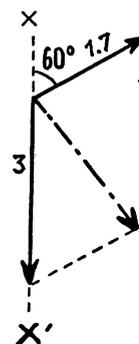
4° D'après K. L. WOLF [91] l'acétyl-acétone a pour moment dipolaire en solution benzénique : $2,78 \pm 0,08$. C. T. ZAHN [92] a donné le chiffre 3,00 en phase vapeur.

Le benzène étant un solvant éolisant, ce composé doit se présenter essentiellement sous la forme chélatée :



Un calcul de cette structure fournit d'ailleurs un chiffre assez voisin de la valeur expérimentale. En raison de la planéité du cycle chélaté (PAULING, SUTTON [93] [94]) on peut écrire :

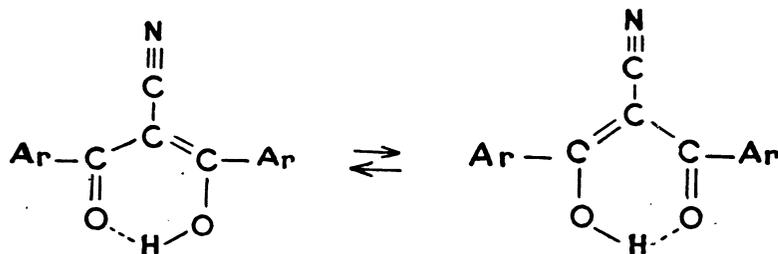
$$\begin{aligned}\mu'_1 &= 1,7 \cos 60^\circ = 0,85 \\ \mu'_2 - \mu'_1 &= 3 - 0,85 = 2,15 \\ \mu''_1 &= 1,7 \cos 30^\circ = 1,47 \\ \mu &= 2,6\end{aligned}$$



Ce calcul est forcément approché puisqu'il est fait à partir d'un schéma limite assez éloigné de la structure hybride réelle : cette structure parfaitement symétrique admet, en effet, un moment résultant dirigé suivant l'axe XX' [94].

D'autre part l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales peut provenir d'une chélation incomplète.

En admettant que le dibenzoylacétonitrile se présente sous la forme chélatée :



son moment serait égal à la différence des moments du groupe $C\equiv N$ et du cycle chélaté, l'un et l'autre étant portés par l'axe de symétrie XX' de la molécule et directement opposés.

$$\mu = 3,6 - 2,8 = 0,8.$$

Si on prenait pour le cycle chélaté la valeur calculée 2,6 on aurait :

$$\mu = 1.$$

Nous sommes très proches de la valeur expérimentale (1,2). On est en droit de conclure que le dibenzoylacétonitrile en solution benzénique admet une structure chélatée. Le faible écart entre les valeurs calculées et mesurées peut être dû soit à une chélation incomplète, soit à la polarisation atomique provenant de la forte polarité des groupes en opposition. (Cf. sous-azoture de carbone, p. 83; acétylacétonates, SUTTON [94].)

Les propriétés chimiques de ce composé sont en accord avec cette structure chélatée (cf. J. FLOTTES, *loc. cit.*).

Signalons les plus caractéristiques :

En solution alcoolique, le dibenzoylacétonitrile donne immédiatement une très vive coloration rouge avec $FeCl_3$ (enol).

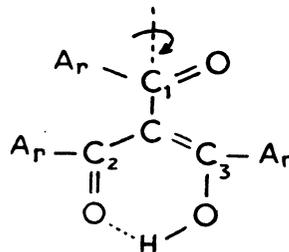
Il possède un hydrogène à caractère acide très marqué : à froid on obtient facilement des sels métalliques (chélates).

Tribenzoyl-méthane.

Le moment dipolaire en solution dans le dioxane a été déterminé à 25° C. Nous l'avons trouvé égal à $5,82 \pm 0,03$ D (cf. tableau VII).

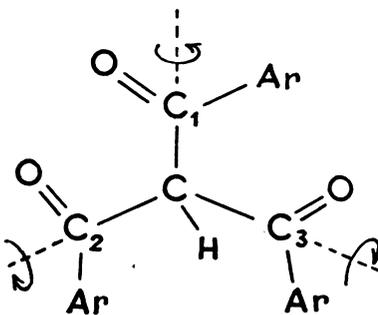
1° Nous avons fait le calcul du moment polaire correspondant à la forme chélatée :

$$\begin{aligned} \mu'_1 &= 3 \cos 60^\circ = 1,5 \\ \mu_2 - \mu'_1 &= 2,85 - 1,5 = 1,35 \\ \mu''_1 &= 3 \cos 30^\circ = 2,6 \\ \mu &= 2,93 \end{aligned}$$



On remarquera que le groupement benzoyl $\text{Ar}-\text{C}_1=\text{O}$ ne participe pas à la chélation; on peut le considérer en libre rotation.

2° Puis nous avons calculé les moments des formes cétoniques en envisageant d'abord la libre rotation pour l'ensemble des trois $\text{C}=\text{O}$ autour des axes CC_1 , CC_2 , CC_3 .



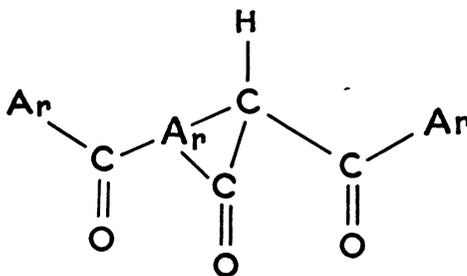
$$\mu^2 = 3(1,5)^2 + 3(2,6)^2 + 3 \times 2(1,5)^2 \cos 109^\circ 28'$$

$$\mu = 4,75.$$

Le moment du tribenzoylméthane diffère sensiblement de cette valeur. En raison de l'encombrement des radicaux $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$, cette libre rotation était du reste fort peu probable.

3° On doit donc envisager des blocages en positions privilégiées.

Considérons d'abord la structure I

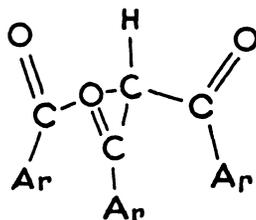


Chaque $\text{C}=\text{O}$ est situé dans un plan passant par la liaison $\text{C}-\text{H}$ et de sens opposé à la direction $\vec{\text{C}-\text{H}}$, qui est axe de symétrie de la molécule. Le moment théorique correspondant à cette structure est très élevé : $\mu = 8,85$.

Si l'on fait tourner l'un des $\text{C}=\text{O}$ autour de l'axe $\text{C}-\text{C}$ correspondant, il en résulte une diminution du moment qui prend une valeur minima voisine de 4,8 pour une rotation de 180° . La structure réelle de la molécule pourrait correspondre à une position figée intermédiaire, puisque le moment expérimental est 5,82; mais celle-ci paraît stériquement peu probable.

Si l'on fait tourner un deuxième $\text{C}=\text{O}$ autour de l'axe $\text{C}-\text{C}$ correspondant, le moment diminue de 4,8 à 2,7 pour une rotation de 180° .

Mais la rotation du troisième C = O entraîne une augmentation du moment qui prend la valeur 5,77 pour la structure II



dans laquelle les trois C = O sont situés dans des plans passant par la liaison C — H et dirigés dans le même sens que C — H.

Nous trouvons pour cette dernière structure une valeur identique (à 0,05 près) au moment expérimental.

Les propriétés caractéristiques de ce composé s'expliquent très bien si l'on admet la prédominance de cette structure cétonique.

En solution alcoolique, le perchlorure de fer ne donne que très lentement une coloration rouge peu intense. Il faut chauffer jusqu'à 70°, 80° pour obtenir une dissolution de tribenzoyl-méthane dans une lessive de soude à 10 %. L'hydrogène est donc beaucoup moins mobile que celui du dibenzoyl-acétonitrile.

Le moment expérimental concorde exactement avec une structure, admettant un axe de symétrie ternaire passant par la liaison C — H, dans laquelle les trois atomes d'oxygène sont à la distance minima de l'hydrogène. On conçoit que celui-ci étant également sollicité par chacun d'eux, le passage à la forme chélatée ne soit pas spontané et exige même un apport d'énergie assez notable.

On voit également que l'hydrogène ainsi environné se trouve dissimulé aux réactifs : on peut envisager un empêchement à la fois stérique et électrostatique.

Tout radical que l'on voudrait substituer à l'hydrogène serait beaucoup plus encombrant.

Tout radical à caractère négatif serait repoussé par le champ électrique des trois atomes d'oxygène.

Par action des acides dilués sur le dérivé potassé on doit obtenir la forme chélatée. Celle-ci n'a pas pu être isolée à l'état pur. On constate qu'elle évolue spontanément. Le point de fusion s'élève régulièrement pendant la transformation. Il tend vers celui de la forme cétonique (236° C).

Remarquons enfin que la grande symétrie de la structure conforme au moment électrique explique très bien le point de fusion élevé du tribenzoylméthane.

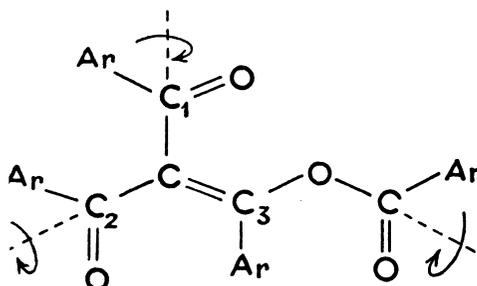
Benzoate d' α phényl $\beta\beta'$ dibenzoyl-vinyle.

Nous avons effectué la mesure du composé résultant de la benzylation du tribenzoyl-méthane. Les déterminations ont été faites en solution benzénique à 20° et 50° C. Le moment trouvé est le même à ces deux températures, il est égal à $4,15 \pm 0,03$ D. (Cf. Tableau VII.)

Remarquons d'abord que si le composé en question était le tétra-benzoyl-méthane, il ne faudrait pas s'attendre à ce qu'il présente obligatoirement un moment électrique nul. En effet, les composés tétrasubstitués du méthane peuvent avoir des moments électriques très différents de zéro lorsque les moments élémentaires des groupes substituants font un angle avec les valences du carbone. Pour le pentaérythritol, $C(CH_2OH)_4$, on trouve 2 D. Pour l'ester tétra-acétique 2,2 D. Pour le composé $C(COOCH_3)_4$, on a : 2,8 D.

L'étude chimique de ce composé ayant montré qu'il s'agissait du benzoate d' α phényl $\beta\beta'$ dibenzoyl-vinyle, on peut calculer les moments correspondant aux différentes structures spatiales possibles.

1° La libre rotation conduirait à un moment que nous allons calculer.



$$\begin{aligned} \mu'_1 &= 3 \sin 30^\circ = 1,5 & \mu''_2 &= \mu''_1 \\ \mu''_1 &= 3 \cos 30^\circ = 2,6 & \mu'_3 &= 1,9 \cos 70^\circ = 1,78 \\ \mu'_2 &= \mu'_1 & \mu''_3 &= 1,9 \sin 70^\circ = 0,65 \end{aligned}$$

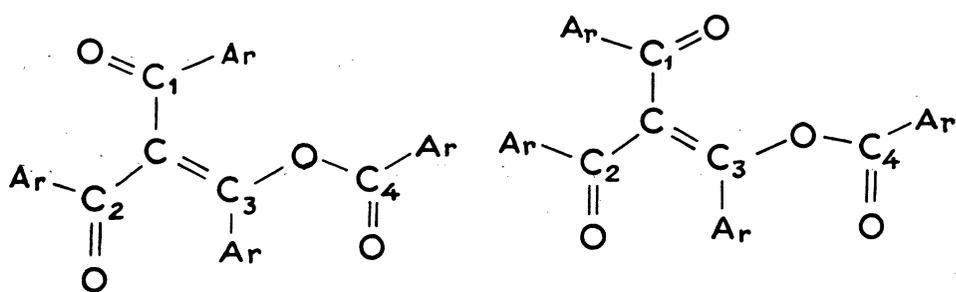
$$\begin{aligned} \mu^2 &= \mu'_1{}^2 + \mu'_2{}^2 + \mu'_3{}^2 + \mu''_1{}^2 + \mu''_2{}^2 + \mu''_3{}^2 + \mu'_1 \mu'_2 \cos \alpha_{12} \\ &\quad + \mu'_1 \mu'_3 \cos \alpha_{13} + \mu'_2 \mu'_3 \cos \alpha_{23} \\ \mu &= \mathbf{4,57} \end{aligned}$$

Cette rotation complète paraît stériquement impossible.

2° Par contre, on pourrait admettre une rotation des benzoyles
Ar — C₁ = 0 et Ar — C₂ = 0

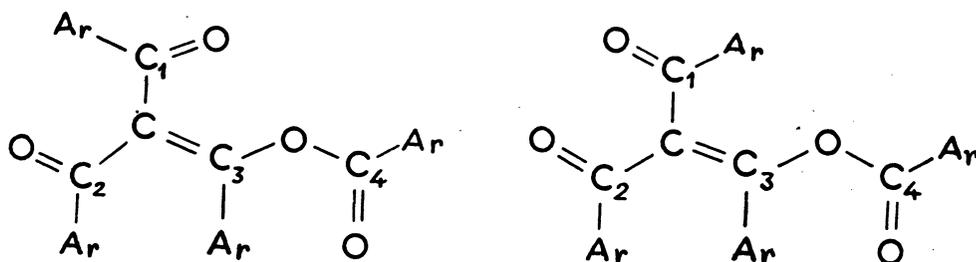
$$\mu_1 (\text{CO}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu'_1 = 1,5 \\ \mu''_1 = 2,6 \end{array} \right. \quad \mu_2 (\text{COO Ar}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu'_2 = 1,9 \\ \mu''_2 = 0 \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} \mu^2 &= 2 \mu_1{}^2 + \mu_2{}^2 + 2 \mu_1{}^2 \cos 30^\circ + 2 \mu'_1 \mu'_2 \cos 70^\circ - \mu'_1 \mu'_2 \cos 0 \\ \mu &= \mathbf{4,04}. \end{aligned}$$



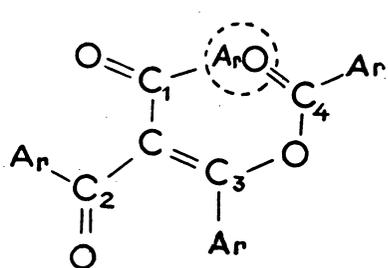
I
 $\mu = 4,56$

II
 $\mu = 3,92$

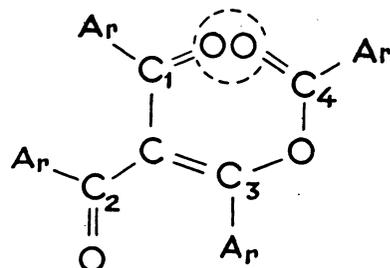


III
 $\mu = 0,35$

IV
 $\mu = 5,6$



(exclu)
V



(exclu)
VI

Cependant la forte interaction et l'encombrement des groupements benzoyles rend cette rotation peu probable.

Considérons maintenant les structures figées dans le plan des atomes C_1 , C_2 , C_3 .

On voit immédiatement que seules les structures I, II, III, IV sont possibles. Des formes telles que V ou VI ne peuvent exister en raison de l'encombrement stérique (v. tableau).

Structure I.

$$\mu' = -3 \cos 60^\circ + 3 \cos 10^\circ + 1,9$$

$$\mu'' = 3 \cos 30^\circ + 3 \cos 80^\circ$$

$$\mu = 4,56$$

Structure II.

$$\mu' = 3,35$$

$$\mu'' = 2,59 - 0,52 = 2,08$$

$$\mu = 3,92$$

Structure III.

$$\mu' = 3 \cos 60^\circ + 3 \cos 80^\circ - 1,9$$

$$\mu'' = 3 \cos 10^\circ - 3 \cos 30^\circ$$

$$\mu = 0,35$$

Structure IV.

$$\mu' = 3 \cos 60^\circ + 3 \cos 80^\circ - 1,9$$

$$\mu'' = 3 \cos 10^\circ + 3 \cos 30^\circ$$

$$\mu = 5,5$$

La polarité mesurée étant égale à 4 15, aucune de ces quatre structures planes ne correspond exactement à cette valeur.

A partir des formes planes il est aisé de voir entre quelles limites varie le moment lorsqu'on fait successivement tourner les différents groupes polaires.

On trouve ainsi deux structures intermédiaires correspondant au moment expérimental :

1° Si l'on passe de la forme I à la forme II par rotation de $C_1 = 0$ autour de l'axe $C - C_1$, le moment varie de 4,56 à 3,92. Il passera par une valeur correspondant au moment mesuré.

2° Il en est de même si l'on passe de la structure III à la structure IV par rotation de $C_1 = 0$ autour de l'axe $C - C_1$.

Puisque le moment ne varie pas avec la température il faut admettre soit une rotation libre dès 20° C, soit un blocage des résidus en positions privilégiées. La rotation libre étant fort peu probable on doit admettre l'une ou l'autre des structures intermédiaires que nous venons d'examiner,

Il s'agit en tout cas d'une structure totalement asymétrique. Ainsi l'introduction d'un quatrième benzoyl a fait disparaître l'axe de symétrie ternaire du tribenzoyl-méthane. Ceci explique bien l'abaissement du point de fusion, qui passe de 236° à 121° C, malgré l'augmentation appréciable de la masse moléculaire.

TROISIÈME PARTIE

MOMENTS DIPOLAIRES ET STRUCTURES ÉLECTRONIQUES

CHAPITRE I.

POLARITÉ DES LIAISONS

Le moment dipolaire traduit l'importance de la dissymétrie dans la répartition des charges électriques à l'intérieur d'une molécule. C'est donc une source d'information intéressante pour l'étude de la distribution électronique, par conséquent pour l'étude de la nature des liaisons.

On sait qu'à une liaison covalente correspondra un moment électrique très petit ou nul. Ainsi les molécules telles que H—H qui n'ont pas de moment polaire appréciable, seront caractérisées par un type de liaison ne présentant aucune dissymétrie électrique importante, c'est-à-dire par une liaison homopolaire.

A une liaison du type ionique devra correspondre, au contraire, une polarité élevée. Les moments électriques les plus importants, dans le cas des molécules biatomiques, ont été trouvés précisément pour : I K, Cl Na. Ces moments, de 8 à 10 D, correspondent bien à une liaison hétéropolaire. Leur calcul, à partir de la distance interatomique mesurée par diffraction électronique et de la charge résultant de la migration d'un électron du métal sur l'halogène, a donné effectivement des valeurs analogues.

A une liaison hybride correspondra un moment électrique intermédiaire, ce que l'expérience a pleinement vérifié.

Si nous considérons une liste où figurent des composés simples non symétriques, organiques et minéraux ⁽¹⁾ on constate que les moments électriques des premiers se situent au-dessous de 5 D, les seconds au-dessus.

(Voir tableau p. 65).

Dans la série des substances organiques on notera que la réactivité chimique va en croissant depuis les composés sans polarité où nous trouvons en particulier les paraffines, aux composés les plus actifs tels que les aldéhydes, les dérivés nitrés, les nitriles.

Cette augmentation progressive des moments électriques semble correspondre à une variation continue des caractères de liaison qui laisse supposer toute une série de types intermédiaires entre la covalence et l'électrovalence. Aussi la représentation uniforme des liaisons en chimie organique, par un simple tiret, a-t-elle semblé insuffisamment explicite. On écrit de la même manière la liaison C—H d'un carbone saturé et la liaison C—H adjacente à une triple liaison bien qu'il s'agisse de liens de propriétés très différentes.

1. Pour lesquels le moment total est sensiblement égal au moment de liaison ou au moment du groupe fonctionnel.

	μ (en solution)
Carbures saturés.	0
Carbures éthyléniques.	0,35
Carbures acétyléniques.	0,9
Ethers oxydes.	1,2
Alcools.	1,7
Eau.	1,9
Organo-zinciques.	2,5
Aldehydes.	2,8
Cétones.	2,8
Amides.	3,9
Nitriles.	4
Dérivés nitrés.	4
Oxyde d'amines.	5
Chlorure de Potassium.	8
Iodure de Potassium.	10
Perchlorate d'Argent.	10
Iodure de Coesium.	12

C'est pourquoi, à la suite de LOWRY, en Angleterre, de PRÉVOST et KIRMANN en France, on a commencé à étendre les notations polaires aux liaisons à caractère intermédiaire. La mise en évidence de ces polarités, bien que purement qualitative, permettait déjà de préciser d'une manière séduisante un grand nombre de mécanismes réactionnels.

Mais l'application de la mécanique ondulatoire à l'étude des liaisons chimiques devait bientôt conduire au concept de mésomérie. PAULING a admis que « l'état normal d'une molécule correspond généralement à une mésomérie entre plusieurs structures électroniques, covalentes et ioniques ». « Les contributions respectives des différentes formes sont déterminées par leur nature et leur stabilité. »

Dans ces conditions le moment polaire d'une liaison peut permettre le calcul de l'importance des formes covalentes et ioniques. Ainsi le moment de H—Cl serait très petit dans le cas d'une liaison covalente, et de l'ordre de 6 D. pour une liaison ionique. Le moment expérimental 1,03 D. (1) montre donc la prédominance de la forme homopolaire; le calcul donne 17 % de caractère ionique.

Une remarquable confirmation de ce point de vue a été apportée par SMYTH. A partir des chaleurs de formation, PAULING avait établi une échelle des électro-négativités des éléments. SMYTH a montré que la plupart des moments de liaisons ont des valeurs sensiblement égales aux différences d'électro-négativité des éléments liés, en particulier l'accord est

1. En phase gazeuse.

excellent si l'un des atomes est l'hydrogène. Ainsi, partant de données thermiques, on trouve 19 % de caractère ionique pour H—Cl.

Lorsque les molécules sont polyatomiques le calcul devient malaisé, d'autant que plusieurs schémas polaires sont généralement possibles. Le moment pourra alors servir de guide pour une évaluation approximative des diverses contributions probables.

Cependant les chimistes ont tendance à montrer un certain scepticisme devant cette prolifération de formules destinées à représenter un seul et même composé. D'autre part, le moment électrique peut s'interpréter tout aussi bien en admettant l'existence d'une formule unique intermédiaire, définie par un seul diagramme de répartition des densités électroniques. Mieux encore, les mesures de moments montrent que, s'il y a résonance entre plusieurs structures réelles, leur fréquence de transition doit être plus grande que la fréquence du champ électrique de mesure. Le passage d'une forme à l'autre devrait donc s'effectuer en un temps extraordinairement petit, de l'ordre de 10^{-13} seconde. Or, en raison même du principe d'incertitude d'HEISENBERG, la mécanique quantique est incapable d'assigner aux électrons une localisation bien déterminée dans un intervalle de temps aussi court⁽¹⁾. On est donc en droit de considérer qu'une molécule non activée se trouve avoir une seule structure intermédiaire. Mais pour définir commodément cet état hybride on peut utiliser l'ensemble des structures mésomères, de même que pour définir mathématiquement la période de résonance de deux ou plusieurs pendules couplés on utilisera les périodes propres de chacun des pendules.

1. Telle est du moins l'opinion exprimée en 1946, par WHELAND.

CHAPITRE II.

DÉRIVÉS NON-SYMMÉTRIQUES DE L'ACÉTYLÈNE

L'étude de la polarité des substances acétyléniques a déjà fait l'objet de quelques travaux. On doit citer, parmi les plus importantes, les déterminations de C. P. SMYTH, de WENZKE, de WATSON et de leurs collaborateurs.

Cependant, au regard du nombre considérable des composés renfermant la liaison triple, préparés à ce jour, le nombre de ceux dont on connaît le moment polaire paraît infime. Les difficultés d'obtention et de purification, l'instabilité de beaucoup de ces substances peuvent expliquer (en partie) cette pénurie de mesures.

Ces dérivés de substitution de l'acétylène présentent pourtant, du point de vue théorique et pratique, un intérêt considérable.

Aussi il nous a paru indiqué d'en entreprendre l'étude systématique, en commençant par les termes les plus simples.

Nous laissons de côté l'acétylène; les déterminations concordantes de C. P. SMYTH et de C. T. ZAHN [95] d'une part, de H. E. WATSON, G. G. RAO et K. L. RAMASWAMY [26] d'autre part, ont donné un moment polaire nul, dans un intervalle de température compris entre -80° et $+20^{\circ}$ C. De même, WENZKE [96] a montré sur le dibutyl et le diamyl acétylène, que les carbures acétyléniques disubstitués n'étaient pas polaires.

Si l'on admet que ces molécules présentent un centre de symétrie, on doit s'attendre à ce résultat, quelle que puisse être l'influence de la triple liaison sur les atomes d'hydrogène ou les radicaux saturés situés de part et d'autre.

Carbures acétyléniques vrais : $R - C \equiv C - H$.

Par contre, on a trouvé un moment polaire notable pour les carbures acétyléniques vrais; les premiers termes ont été mesurés en phase gazeuse, par KRIEGER et WENZKE [97]. Le tableau ci-dessous donne l'ensemble des valeurs jusqu'à l'amyl-acétylène.

Carbure	$CH_3-C \equiv CH$	$C_2H_5-C \equiv CH$	$C_3H_7-C \equiv CH$	$C_4H_9-C \equiv CH$	$C_5H_{11}-C \equiv CH$
Moment	0,77	0,80	0,85	0,87	0,86

WATSON et RAMASWAMY (Proc. Roy. Soc. 143.558 — 1934) ont également mesuré le méthyl-acétylène et ont obtenu : $\mu = 0,72$ en phase gazeuse.

Il nous a paru intéressant de compléter cette série par la mesure de l'hexyl-acétylène. La détermination a été effectuée cette fois en solution benzénique pour avoir un terme de comparaison avec les autres composés acétyléniques mesurés dans le benzène.

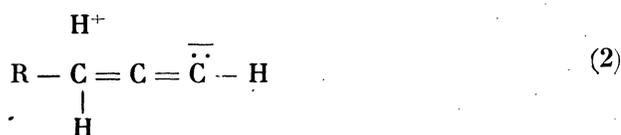
Le moment trouvé est égal à 0,95 D à 25° C (Table VIII, page 77). On voit qu'il diffère assez peu du moment de l'amyl-acétylène mesuré en phase gazeuse.

L'introduction de la triple liaison à l'extrémité d'une chaîne saturée apporte donc un caractère polaire marqué.

Cette polarité implique une répartition des charges non symétrique. La conception habituelle des liaisons multiples suggérerait que le maximum de densité électronique se trouve dans un domaine englobant la triple liaison. On peut penser, avec C. P. SMYTH [98], que le centre de gravité des charges négatives est situé sur l'un des carbones acétyléniques et admettre qu'à la structure purement covalente :

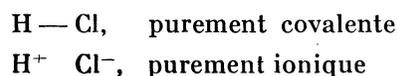


s'ajoutent les structures du type :



En effet, les spectres infra-rouges et la diffraction électronique montrent qu'il y a un raccourcissement de la liaison simple C—C adjacente à la triple liaison. Cette liaison possède par conséquent un notable caractère de double liaison.

Cette représentation fait apparaître une polarité négative sur le carbone terminal. On explique ainsi la fixation des hydracides. On sait que l'acide chlorhydrique gazeux a un moment polaire de 1 D. Ceci indique pour la liaison chlore-hydrogène un caractère polaire de 18 %. L'acide chlorhydrique se trouve, à l'état gazeux, dans un état hybride entre les formes extrêmes :



Si nous examinons la fixation de HCl sur les acétyléniques vrais, on constate que l'hydrogène, à caractère positif, se fixe sur le carbone terminal, tandis que le chlore, à caractère négatif, se fixe sur l'autre carbone acétylénique. C'est donc le carbone acétylénique terminal qui a le caractère négatif le plus marqué.

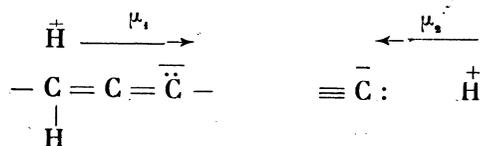
Cependant les structures de ce type n'expliquent pas les propriétés caractéristiques des carbures acétyléniques vrais. En particulier elles ne rendent pas compte de la substitution aisée de l'hydrogène acétylénique par un métal ou par un radical positif (MgBr).

Mais aux formes (1) et (2) on peut ajouter des structures faisant apparaître un hydrogène acétylénique à caractère positif :



Remarquons toutefois que la forme (4) comporte un carbone à six électrons; généralement ce type a une contribution très restreinte.

En négligeant la forme (4) et en admettant une égalité de contribution pour les structures (2) et (3), le moment mesuré μ doit résulter, en première approximation, de la différence des moments partiels :



$$\mu = |\mu_1 - \mu_2|$$

A défaut d'une mesure directe, nous avons pensé que l'étude de quelques dérivés de substitution des carbures acétyléniques vrais pourrait permettre de fixer l'ordre de grandeur des moments μ_1 et μ_2 .

Dérivés substitués du type $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{Y}$.

On a remarqué que le moment des carbures $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ augmentait régulièrement avec R pour les premiers termes. (WENZKE [97]). A partir de $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, ce moment paraît constant. C'est pourquoi nous avons choisi pour nos mesures l'octine et ses dérivés du type $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{Y}$, où Y est un groupement polaire tel que : $-\text{COOH}$, $-\text{C} \equiv \text{N}$, $-\text{CONH}_2$.

On admet généralement que la polarité de ces groupements est égale, en première approximation, aux moments des dérivés saturés $\text{R}-\text{Y}$. On connaît la valeur et le sens de ces moments :

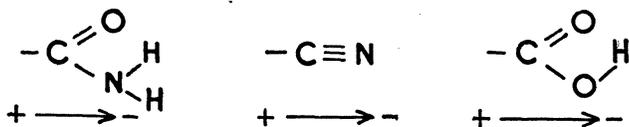
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	$\mu = 1,8$	en solution dans le dioxane
$\text{R}-\text{C} \equiv \text{N}$	$\mu = 3,6$	— — benzène
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	$\mu = 3,9$	— — dioxane

Pour l'acide octine carbonique, le nitrile hexylpropiolique, l'amide octine carbonique, nous avons trouvé (voir Table VIII) :

$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	$\mu = 2,3$	dans le dioxane à 20° C
$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{N}$	$\mu = 4,2$	dans le benzène à 20° C
$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	$\mu = 4,3$	dans le dioxane à 25° C

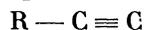
Dans chaque cas le dérivé acétylénique a un moment supérieur à son homologue saturé. Bien que les groupements de substitution aient des polarités très différentes (1,8 à 3,9), l'exaltation $\Delta\mu$ est presque identique (0,4 — 0,6 — 0,5), le maximum paraissant correspondre au nitrile et non à l'amide, malgré la polarité plus élevée de ce dernier.

Les moments des groupes :



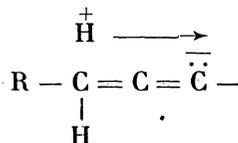
sont dirigés dans le même sens, en première approximation.

Il semble logique d'admettre que le radical acétylénique :



apporte une polarité dirigée dans le même sens, dont la valeur est égale à l'exaltation $\Delta\mu$.

Or, les seules formes polaires que l'on puisse écrire pour ce radical sont du type (2) :



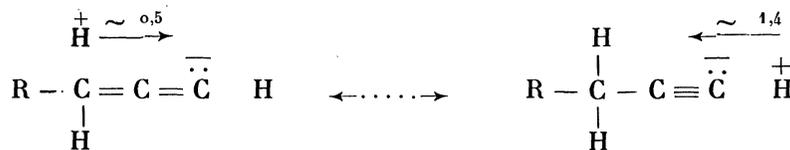
En prenant pour moment global des carbures acétyléniques vrais la valeur (en solution) :

$$\mu = |\mu_1 - \mu_2| = 0,9$$

et en admettant que

$$\mu_1 = \Delta\mu$$

nous aurions pour μ_2 un moment compris entre 1,3 et 1,5.



Dans ces conditions on peut dire que la liaison triple fait apparaître une zone de forte densité électronique au voisinage du carbone acétylénique terminal. Il s'ensuit pour les hydrogènes voisins, et surtout pour le plus voisin, un caractère électro-positif très marqué.

Ainsi, on explique aussi bien la fixation des acides halogénés sur la triple liaison que la substitution de l'hydrogène terminal par des radicaux positifs ou par des métaux. La polarité positive de cet hydrogène est tout à fait conforme à son caractère acide et la valeur élevée de cette polarité expliquerait le caractère instantané de certaines réactions, telle la formation des acétylures.

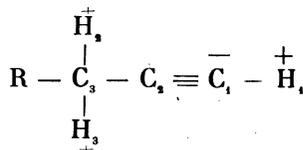
Remarque. — Au lieu d'utiliser la représentation par schémas électroniques multiples on pourrait envisager une formule hybride unique. En

effet, en adoptant les structures mésomères (1), (2), (3), (4), on admet :

1° Que la densité électronique est maxima au voisinage de C_1 (fig. ci-dessous).

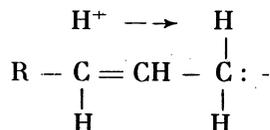
2° Que la densité électronique, au voisinage de H_1, H_2, H_3 , est inférieure à ce qu'elle devrait être pour une liaison de covalence normale $C-H$.

La dimension des signes étant en relation avec les densités on peut écrire :

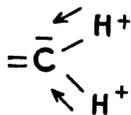


Ainsi, on conserve la formule habituelle; cette écriture nous paraît rendre compte des faits chimiques au même titre que l'ensemble des formules mésomères.

Analogie éthylénique. — Le composé $CH_3-CH=CH-C\equiv N$ admet en phase vapeur un moment égal à 4,5 D. Le nitrile saturé correspondant a, dans les mêmes conditions de mesure, une polarité de 4,04 D. On sait que les carbures éthyléniques vrais ont une polarité voisine de 0,4 D. C. P. SMYTH l'a expliqué par la contribution de formes du type :



Mais, comme dans le cas des carbures acétyléniques, cette exaltation permettrait d'attribuer aux liaisons :



une polarité non négligeable, bien conforme à leurs propriétés chimiques.

Phényl-acétylène et dérivés du type : $Ar-C\equiv C-Y$.

Il était intéressant de comparer à l'hexyl-acétylène et à ses dérivés, du type $R-C\equiv C-Y$, le carbure résultant de la substitution d'un noyau benzénique au radical saturé et quelques-uns de ses dérivés du type $Ar-C\equiv C-Y$,

Moment dipolaire du phényl-acétylène. — Le phényl-acétylène a déjà fait l'objet de plusieurs déterminations :

(1931)	C. P. SMYTH et R. W. DORNTÉ.....	[99]	$\mu = 0,83$
(1932)	E. BERGMANN et M. TCHUDNOWSKY....	[100]	= 0,66
(1934)	C. J. WILSON et H. H. WENZKE.....	[52]	= 0,66
(1944)	T. L. JACOBS, J. D. ROBERTS, W. G. MAC- MILLAN.	[53]	= 0,78
(1944)	Y. A. SYRKIN, E. SCHOTT L'VOVA.....	[54]	= 0,7 — 0,77
(1949)	H. LUMBROSO.	[55]	= 0,73

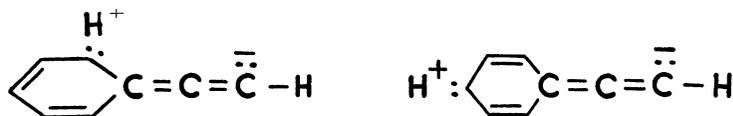
La concordance entre les valeurs trouvées n'étant pas excellente nous avons jugé utile de reprendre cette mesure.

La détermination a été effectuée en solution benzénique à 20° C (voir Tableau VIII) et le moment obtenu est égal à $0,74 \pm 0,1$ D, en bon accord avec les mesures de H. LUMBROSO [55].

Avec le phényl-acétylène on peut envisager, comme dans le cas de l'octine, les formes polaires des types suivants :

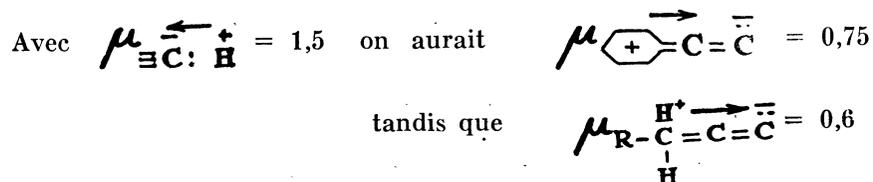


et :

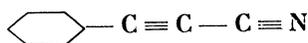


Les seules formes hyperconjuguées que l'on peut écrire font intervenir des H du cycle, en *o* et *p* : le noyau « allonge » l'hyperconjugaison. Les moments de ces formes seront supérieurs aux moments des formes analogues des carbures $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$.

Si l'on admet que le moment $\equiv \overset{\ominus}{\text{C}} - \overset{\oplus}{\text{H}}$ est peu affecté lorsque Ar est substitué à R, il est normal que le moment du phényl-acétylène soit inférieur au moment de l'octine.



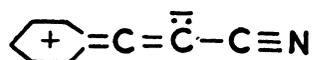
Nitrile et amide phényl-propiolique. — Nous n'avons pas cru devoir mesurer le nitrile phényl-propiolique



auquel WENZKE attribue le moment 4,5 en solution benzénique. Pour ce composé on est en droit de penser qu'aux structures du type



s'ajoutent les structures résultant de l'hyperconjugaison relative à la triple liaison et au noyau :



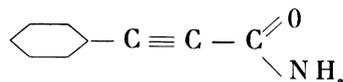
Ces dernières structures sont analogues à celles du phényl-acétylène et en première approximation le moment résultant doit être la somme des moments relatifs à ces deux types de structures polaires (1).

En admettant que $\mu_{-\overset{+}{\text{C}} \rightarrow \overset{-}{\text{N}}} = 3,6$ (valeur correspondant aux nitriles saturés) il vient $\mu_{\overset{+}{\text{Cyclohexane}} = \text{C} = \overset{-}{\text{C}}} = 0,9$. Sachant que le phényl-acétylène a un moment voisin de 0,7 on en déduit $\mu_{\equiv \text{C} : \overset{+}{\text{H}}} = 1,6$.

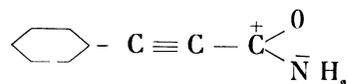
En admettant que $\mu_{-\overset{+}{\text{C}} \rightarrow \overset{-}{\text{N}}} = 3,9$ (valeur correspondant aux nitriles aromatiques), on a : $\mu_{\overset{+}{\text{Cyclohexane}} = \text{C} = \overset{-}{\text{C}}} = 0,6$ et $\mu_{\equiv \text{C} : \overset{+}{\text{H}}} = 1,35$.

Ainsi, on trouve pour $\mu_{\equiv \text{C} : \overset{+}{\text{H}}}$ une polarité semblable à celle que nous avons obtenue dans le cas de l'octine (1,3 — 1,5).

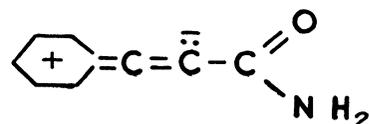
Nous avons mesuré l'amide phényl-propiolique



En solution dans le dioxane à 25° C, on trouve $\mu = 4,8$. Comme pour le nitrile, on est en droit de penser qu'aux structures du type :



s'ajoutent les structures résultant de l'hyperconjugaison relative à la triple liaison et au noyau.



Ces structures sont analogues à celles du phényl-acétylène.

1. On néglige le moment : Carbone benzénique — Hydrogène para.

Le moment résultant doit être la somme des moments relatifs à ces deux types de structures polaires.

En admettant que $\mu_{\text{CONH}_2} = 3,9$ (valeur correspondant aux amides saturés) on trouve $\mu_{\text{C}_6\text{H}_5} = 0,9$; ce qui permettrait encore

d'attribuer la valeur 1,6 au moment $\mu_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}}$ du phénylacétylène, polarité déjà obtenue à partir du nitrile phényl-propiolique et des nitriles saturés.

Vinyl-acétylène et dérivés du type $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Y}$.

Le moment polaire du monovinyl-acétylène a été déterminé en phase gazeuse par mesure de la constante diélectrique entre 20° et 70° C.

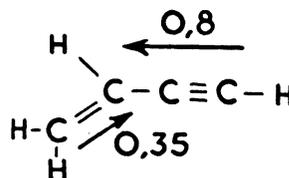
D'après les chiffres du tableau de mesure, on obtient un moment compris entre 0,75 et 0,80 (voir *Table VIII*).

On peut calculer un moment théorique à partir des moments du butine (0,8) et, du butène (0,35). Si on admet que la liaison double fait un angle de 125° avec l'axe de la triple liaison, et que le moment du groupe $-\overleftarrow{\text{CH}}=\text{CH}_2$ fait avec le moment du groupe $-\overleftarrow{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{H}$ un angle identique on a :

$$\mu' = 0,80 - 0,35 \cos 55^\circ$$

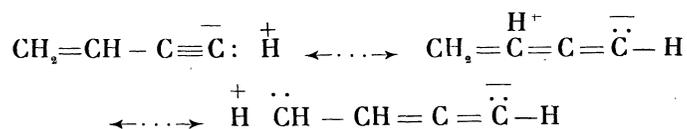
$$\mu'' = 0,35 \sin 55^\circ$$

$$\mu = 0,67$$



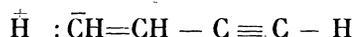
Le moment trouvé étant un peu supérieur au moment calculé de cette manière, on pourrait envisager une certaine exaltation. En effet, la différence dépasse nettement l'erreur expérimentale (1).

Pour le vinyl-acétylène, on peut écrire les formes polaires analogues à celles que nous avons écrites pour les carbures acétyléniques :



1. Si on inversait le sens de la polarité de l'un des groupes, on obtiendrait un moment égal à 1 D. Mais cela impliquerait, pour l'hydrogène acétylénique ou pour les hydrogènes éthyléniques, une polarité négative fort peu probable.

Toutefois pour le phényl-acétylène les formes conjuguées sont « plus longues » que les formes correspondantes du vinyl-acétylène. Ceci pourrait se traduire par un moment résultant nettement inférieur ($\equiv \bar{C} : \overset{+}{H}$ étant le moment principal). Mais on a vu que pour le vinyl-acétylène on devait aussi envisager des structures du type :



La contribution de cette forme doit diminuer le moment résultant, presque autant que « l'allongement » de l'hyperconjugaison.

Dérivés du type $CH_2 = CH - C \equiv C - Y$. — Nous avons mesuré (Table VIII) les moments polaires du $_1$ pentène $_3$ ine $_4$ oïque :



et du $_1$ butène $_3$ ine $_4$ nitrile ⁽¹⁾ :



Le premier a été déterminé dans le dioxane à 25° C : $\mu = 2,1$.

Le deuxième a été déterminé dans le benzène à 20° C : $\mu = 4,0$.

1° Par rapport aux moments des acides et des nitriles saturés ces deux composés présentent respectivement une exaltation de 0,3 et 0,4.

Si on attribue cette exaltation au moment partiel du groupe $CH_2 = CH - C \equiv C -$, le moment de la liaison $\equiv \bar{C} : \overset{+}{H}$ du vinylacétylène ($\mu = 0,8$) serait égal à 1,2.

Ainsi, on retrouve pour la liaison carbone-hydrogène acétylénique une polarité semblable à celle qui a été calculée dans le cas de l'octine et du phényl-acétylène.

2° Comparés à ceux des dérivés $R - C \equiv C - Y$ correspondants, ces deux moments présentent respectivement un décrétement de 0,15 et 0,2.

Comparé au moment du dérivé $Ar - C \equiv C - C \equiv N$, le moment du buténine nitrile présente un décrétement de 0,45.

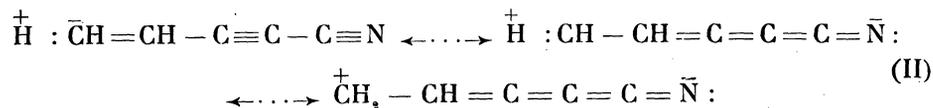
L'examen des formes ioniques possibles peut fournir l'explication de ces décrétements.

Pour le nitrile, à la forme covalente on doit ajouter les formes :

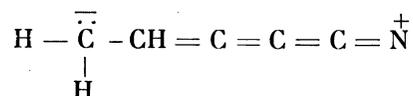


analogues à celles que l'on a attribuées au nitrile hexyl-propiolique.

Mais, le groupement éthylénique terminal fait apparaître des formes du type :



Ces formes sont analogues à celles du nitrile phényl-propiolique. Elles devraient produire une exaltation du moment. Pour expliquer le décrétement, il faut admettre la contribution d'une forme à azote positif :



Cette contribution doit être suffisante pour contrebalancer l'exaltation due aux formes II et même produire un léger décrétement.

Avec le 4 cyano ${}_{1,3}$ butadiène :



on trouve, par rapport aux dérivés $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$ un décrétement comparable (C. P. SMYTH [103]).

Il est assez rare de rencontrer des structures à azote positif (dérivés isocyaniques exceptés). Cependant, pour le 1 butène 3 ine 4 nitrile comme pour le 4 cyano ${}_{1,3}$ butadiène, il ne semble pas possible d'expliquer autrement le moment dipolaire mesuré.

TABLE VIII.

OCTINE							
dans le benzène à 25° C.							
P_1	P_2	f_2	δ	Δ	δ/f_2	Δ/f_2	μ
2.557 mg.	46,3 mg.	0,0127	0,0099	— 0,00195	0,78	— 0,15	0,95
NONINOIQUE							
dans le dioxane à 20° C.							
1.820	20,5	0,00643	0,0502	0,00060	7,80	0,09	2,3
4.266	102,5	0,0135	0,1043	0,00122	7,71	0,090	2,27
dans le benzène à 20° C (association moléculaire).							
1.929	22,5	0,00586	0,0165	— 0,00047	2,82	— 0,080	(1,46)
1.196	24,7	0,01036	0,0296	— 0,00093	2,86	— 0,090	(1,47)
NITRILE HEXYL-PROPIOLIQUE							
dans le benzène à 20° C.							
2.007	9,35	0,00268	0,0720		26,9		4,25
2.172	20,9	0,00553	0,1408	— 0,00067	25,6	— 0,120	4,16
2.320	30,16	0,00745		— 0,00087		— 0,117	4,30
AMIDE OCTINE CARBONIQUE							
dans le dioxane à 25° C.							
3.809 mg.	25,3 mg.	0,00380	0,1075	0,00040	28,2 ₅	0,105	4,35
PHENYL-ACETYLENE							
dans le benzène à 25° C.							
3.510	39,6	0,00855	0,0082	0,00060	0,96	0,070	0,74
4.186	79	0,0142	0,0132	0,00093	0,93	0,065	0,74
3.187	76,6	0,0181	0,0158	0,00121	0,87	0,067	(0,70)
AMIDE PHENYL-PROPIOLIQUE							
dans le dioxane à 25° C.							
5.078	18,8	0,00224	0,0763	0,00045	34,0	0,20	4,8

TABLE VIII (suite).

1PENTENE, 1,4-DIOXANE
dans le dioxane à 25° C.

p_1	p_2	f_2	δ	Δ	δ/f_2	Δ/f_2	μ
2.001	17,0	0,00772	0,0533	0,00178	6,90	0,23	2,1

dans le benzène à 20° C (association moléculaire).

1.816	21	0,00930	0,0240		2,58		(1,33)
1.394	27,8	0,01593	(0,0348)	— 0,0001	(2,18)	— 0,005	(1,23)

1BUTENE, 1,4-DIACÉTYLÈNE
dans le benzène à 20° C.

3.092	16,65	0,00545	0,1308	— 0,00015	24,0	— 0,027	4,02
1.062	17,3	0,01622	0,387	— 0,00043	23,85	— 0,0265	3,90

MONOVINYL-ACÉTYLÈNE
en phase gazeuse.

t°	T	p	ΔC	$(\epsilon - 1) 10^{-5}$	P
20°	293°	100 mm.	448	46,8	28,5
50°	323°	100 mm.	391	40,7	27,4
70°	343°	100 mm.	359	37,5	26,75

$$\mu = 0,77 \pm 0,03$$

CHAPITRE III.

DÉRIVÉS SYMÉTRIQUES DE L'ACÉTYLÈNE

Nous avons dit que l'acétylène et les carbures symétriques ont fait l'objet d'un certain nombre de déterminations concordantes montrant bien la non polarité de ces composés.

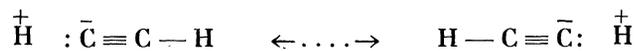
Pour l'acétylène, le fait que la polarisation reste constante entre -80° et $+25^\circ$ prouve l'absence de toute assymétrie électronique dans ce domaine de température.

Ceci ne veut pas dire que nous ayons affaire à une molécule dont les liaisons ne présentent aucun caractère ionique partiel.

En effet, à la forme purement covalente :

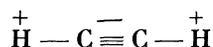


on peut ajouter les formes polaires :



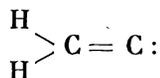
sans que le moment cesse d'être nul, en raison de leur symétrie.

En fait, il serait sans doute plus simple d'écrire une formule hybride en indiquant les polarités sous la forme :

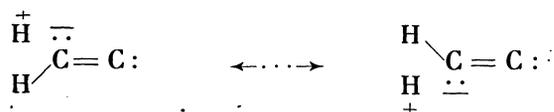
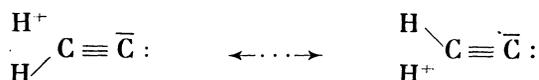


ceci fait apparaître en une seule écriture, une distribution symétrique des électrons entre les deux carbones avec un maximum de densité au centre de la molécule, et un minimum au voisinage des atomes d'hydrogène. Cette écriture traduit bien le caractère positif très marqué de ces deux atomes d'hydrogène.

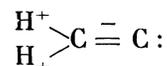
Une quantité notable d'isoacétylène ferait sans aucun doute apparaître une polarité. A la structure covalente de l'isoacétylène



devraient en effet s'ajouter, des formes polaires telles que :



Dans le cas de l'isoacétylène on pourrait aussi écrire la structure hybride résultante sous la forme :



La forme isoacétylène présente une dissymétrie électronique très accusée et doit avoir une très forte tendance à prendre la forme symétrique beaucoup plus stable



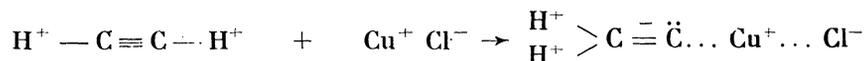
Dans les conditions de mesure, c'est-à-dire à la température ordinaire et au-dessous l'acétylène a un moment nul, ce qui exclut la présence de quantités notables d'isoacétylène.

Pour déceler la présence de cette forme, si elle peut exister, il serait sans doute intéressant d'effectuer des mesures de moments électriques à des températures plus élevées.

Remarquons cependant, qu'on pourrait envisager le passage à la forme isoacétylène dès la température ordinaire, par l'action d'un ion très fortement positif, par exemple l'ion cuivreux Cu^+ .

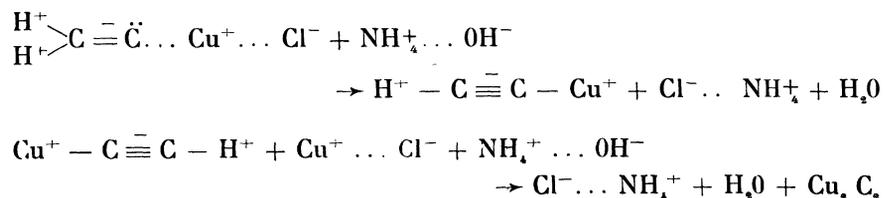
Le champ électrique de cet ion étant beaucoup plus intense que celui de H^+ , ce dernier sera repoussé de manière à permettre à l'ion Cu^+ d'approcher le plus possible de l'un des atomes de carbone.

Le proton H^+ est alors capté par l'autre atome de carbone; on obtient un complexe ionique, qui pourrait être de la forme :

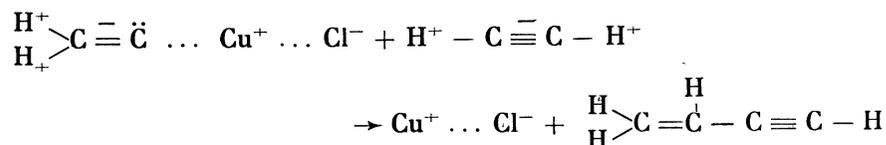


Si on est en milieu alcalin, le complexe aura tendance à se détruire aussitôt formé en donnant de l'eau et un chlorure alcalin, tandis que l'acétylure cuivreux précipite. Si au contraire, on est en milieu neutre ou acide (catalyseur Niewland) on peut envisager une destruction du complexe par un excès d'acétylène; il y a régénération du chlorure cuivreux et formation de monovinyl-acétylène.

Milieu alcalin :



Milieu acide (catalyseur Niewland) :



Le monovinyl pourra donner avec Cu^+ , un complexe analogue à celui de l'acétylène. Ce complexe réagira aussitôt formé, avec une deuxième molécule d'acétylène et donnera le divinyl-acétylène selon un processus identique.

Ainsi, le passage temporaire par un complexe dans lequel l'acétylène est sous la forme isoacétylène, peut expliquer le mécanisme de la polymérisation catalytique de l'acétylène par les sels cuivreux. Cette formation de complexe suppose pour l'acétylène un structure à caractère ionique partiel.

On expliquerait aussi bien la polymérisation thermique si l'on parvenait à mettre en évidence la formation d'isoacétylène à température élevée.

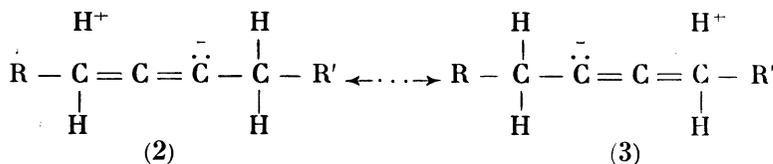
MM. MIGNONAC et DITZ [104], ont montré que la formation de monovinylacétylène commençait à devenir appréciable aux environs de 700° . Les mesures de moments polaires à cette température ne peuvent être envisagées que par la méthode du « jet moléculaire », malheureusement difficile à mettre en œuvre et d'une précision assez médiocre. Toutefois, il serait sans nul doute du plus grand intérêt de reprendre l'étude du moment polaire de l'acétylène dans les limites de températures que permet la méthode habituelle, c'est-à-dire jusqu'à 400°C environ.

Carbures acétyléniques disubstitués $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$.

Pour ces carbures WENZKE [96] a constaté une polarisation constante dans un intervalle de température de 100° et a conclu à l'absence de polarité de ces composés. En dehors de la structure purement covalente :



les seules structures électroniques possibles sont du type :



Si R et R' sont identiques, on doit admettre une égale contribution pour l'un et l'autre type. Dans ce cas, le moment sera nul puisque le moment de (2) compense exactement celui de (3). Si R et R' sont deux chaînes aliphatiques linéaires et saturées, leur influence sera identique quelle que soit leur richesse carbonée (puisque, au point de vue polarité, CH_3 est équivalent à $\text{C} - \text{H}$, etc...).

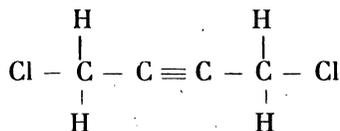
Ces composés sont apolaires par compensation. La mésomérie se manifeste cependant par une polarisation atomique assez considérable (5 cc.) et par un raccourcissement des simples liaisons C—C adjacentes à la liaison triple (Diffraction électronique).

Si R ou R' étaient porteurs de groupements fonctionnels polaires, l'une des formes (2) ou (3) pourrait être privilégiée.

Dérivés du type Y — C ≡ C — Y.

Nous avons étudié quatre dérivés disubstitués de ce type, les groupements Y étant successivement : —CH₂—Cl, —C≡N, —COOCH₃, —CH=CH₂.

¹⁴Dichloro₂ butine. — En solution benzénique et à 17° C, le moment de ce composé (1)



est égal à 1,80. (Voir *Table IX*, page 90.)

Nous n'avons pu établir une comparaison directe avec le composé saturé correspondant, le ¹⁴dichloro-butane, qui n'a pas été mesuré. Mais on a trouvé pour le ¹³dibromo et le ¹³dichloro-propane des moments très voisins : pour le premier 1,97 [110]; pour le second 2,0 [111] ou 2,2 [107]. Comme on connaît le moment du ^{1,4}dibromo-butane, $\mu = 2,00$ en solution benzénique [110], on peut s'attendre pour le dérivé dichloré, à une valeur à peine supérieure à 2.

On doit admettre que la triple liaison a un effet dépressif sur la polarité des halogènes. On retrouve d'ailleurs un effet identique avec la double liaison. Ainsi, le ^{1,4}dibromo₂butène trans a un moment polaire de 1,63, dans le benzène à 25° [112] alors que celui du dérivé saturé est de 2,00 [111]. Il s'agit d'un effet très général, qui se manifeste aussi avec les dérivés halogénés non symétriques : le chlorure d'allyle CH₂=CH—CH₂—Cl a un moment de 1,98 en phase gazeuse [113], tandis que le chloro-propane a un moment de 2,10 dans les mêmes conditions. Si l'halogène est directement lié au groupement non saturé l'effet dépressif est encore plus marqué.

Ainsi pour

CH ₃ —CH ₂ —Cl	$\mu = 2,05$	[114]
CH ₂ =CH—Cl	$\mu = 1,44$	[115]
CH≡C—Cl	$\mu = 0,44$	[116]

Cette chute du moment polaire suppose une atténuation du caractère négatif de l'halogène qui peut être mise en parallèle avec sa réactivité particulière.

1. Préparé par MM. G. MIGNONAC et J. LÉONARD [105].

Dicyan-acétylène. — L'étude du dinitrile de l'acétylène :



ou sous azoture de carbone de MOUREU et DONGRAND [118], a soulevé un certain nombre de difficultés.

Ce composé ⁽¹⁾, qui peut se conserver quelque temps à 0° C, se montre assez fragile lorsqu'on élève la température. En solution, dès la température ambiante il s'altère assez rapidement; on constate une légère coloration des solutions benzéniques après le temps nécessaire à une mesure de constante diélectrique.

Nous ne disposons d'autre part que de quelques centigrammes de produit pur; sans l'utilisation de notre micro-méthode il eut été impossible de mener à bien une mesure de moment polaire à partir d'une aussi faible quantité de substance. Les déterminations ont été effectuées dans deux solvants neutres, benzène et hexane, à la température ambiante. Nous avons essayé d'effectuer quelques mesures à plus haute température (50°), mais la solution du dicyan-acétylène brunissait très rapidement et les résultats n'étaient pas reproductibles.

Les déterminations dans l'hexane et le benzène à 17° et 18° ont donné des valeurs comprises entre 0,9 et 1,3 D (Table IX).

Nous devons signaler que les déterminations dans le benzène ont été effectuées sur un produit préparé depuis plusieurs jours.

Nous nous trouvons ainsi en présence d'un résultat assez inattendu. Même en admettant une erreur de mesure de $\pm 0,2$, en raison du petit nombre de déterminations effectuées, de l'instabilité du produit et des conditions de mesure, nous obtenions une valeur très éloigné de zéro.

Le fait que dicyan-acétylène ait un moment polaire appréciable semble très surprenant si l'on considère la structure symétrique :

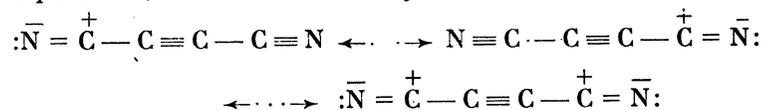


Les trois triples liaisons imposant une disposition linéaire de six atomes on voit mal comment donner une explication de cette polarité. Les moments

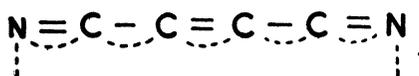
de liaison des deux groupes $\overset{+}{\text{C}} \equiv \overset{-}{\text{N}}$, peuvent être représentés par deux vecteurs de sens opposé portés par le même axe; ils admettent une résultante nulle.

1. Préparé par MM. G. MIGNONAC et R. FOURCADE [117].

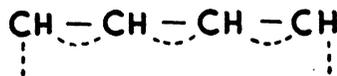
Ceci reste vrai si on admet la participation des différentes formes ioniques possibles, en raison de leur symétrie.



Une première explication serait d'admettre une flexion de la molécule par modification des caractères de liaison due à la triple conjugaison. Celle-ci va faire apparaître un caractère de double liaison marquée pour les liaisons simples carbone-carbone. On aboutit à un système :



analogue à la structure admise par THIÉLÉ, pour le butadiène



En particulier, on remarquera que la liaison centrale carbone-carbone étant intermédiaire entre une liaison acétylénique et une liaison éthylénique, la molécule pourrait subir des flexions ou torsions à ce niveau (liaison acétylénique entrouverte) ; les deux autres liaisons carbone-carbone qui sont intermédiaires entre des liaisons simples et des liaisons doubles pourraient jouer le rôle de charnière. On conçoit alors que la polarité sera d'autant plus marquée que la flexion sera elle-même plus accusée. On remarque qu'il n'est pas nécessaire d'envisager une flexion permanente ; il suffit d'admettre une déformation temporaire, c'est-à-dire une oscillation entre la structure linéaire et les structures déformées. Cette explication ne serait pas en désaccord avec les propriétés chimiques du dicyan-acétylène dont la triple liaison centrale est douée d'une aptitude réactionnelle intense : elle fixe aisément les alcools, les amines, etc... [117].

Récemment, de semblables anomalies ont été mises en évidence par SUTTON [119-120], sur un petit nombre de composés. Ainsi pour la para-quinone, le para-dinitro-benzène, le para-dicyano-benzène, le trans-fumaronitrile, les moments observés, en solution et à une seule température, sont compris entre 0,7 et 0,9 D. Mais la mesure de la constante diélectrique du cyanogène en phase vapeur a montré que la polarisation totale restait constante en fonction de la température. Dans ces conditions le moment électrique de ce composé étant nul, il était surprenant qu'il n'en fut pas de même pour les substances précitées. Or, on pouvait mettre en évidence une polarisation atomique particulièrement importante pour le cyanogène : 8 cc. environ, soit 40 % de la polarisation électronique. Dans les mesures de moments électriques en solution et à une température, on néglige généra-

lement la polarisation atomique (ou bien on la fixe arbitrairement à 10 ou 15 % de la polarisation électronique).

SUTTON et ses élèves ont repris la mesure du moment des substances semblant anormales. Ils ont effectué leurs déterminations soit en phase vapeur, soit en phase liquide, mais à différentes températures : ils ont montré que dans chaque cas il s'agissait d'un moment « apparent » résultant d'une polarisation atomique exceptionnellement grande.

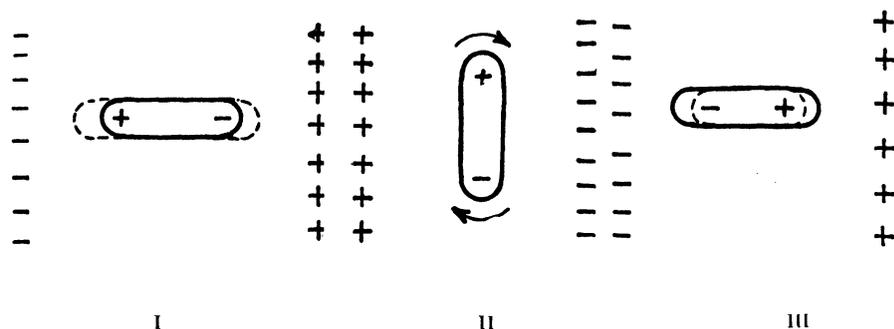
Nous avons essayé de faire, sur le sous-azoture de carbone, quelques déterminations à différentes températures. Ces mesures étaient particulièrement délicates en raison de la fragilité de la substance : elle se décompose avec explosion dès 80° [117] et ses solutions s'altèrent très rapidement. Nous ne saurions en déduire avec certitude la constance de la polarisation totale en fonction de la température : cependant, d'après nos déterminations, elle ne paraît pas impossible. Dans ces conditions la polarisation atomique du dicyan-acétylène, calculée à partir du moment apparent serait comprise entre 12 et 15 cc. Pour le cyanogène, le trans-fumaronitrile et le dicyanobenzène, la polarisation atomique est égale, respectivement, à 9, 10, 12 cc.

On remarquera que la polarisation atomique du sous-azoture de carbone est un peu supérieure à celle que l'on trouve pour les dérivés éthyléniques et benzéniques. Or, si l'on admettait avec SUTTON que l'accroissement de la polarisation atomique quand on va du cyanogène au dicyanobenzène provient de l'éloignement des groupes polaires, on devrait trouver l'inverse. Cependant, il est possible qu'un autre facteur entre en ligne de compte : nous y reviendrons ultérieurement.

Pour expliquer cette exaltation surprenante de la polarisation atomique, SUTTON avait imaginé d'abord une flexion de la molécule, analogue à celle que nous avons envisagé en premier lieu. Les chocs thermiques seraient responsables de ces déformations temporaires. Mais il faudrait admettre que ces vibrations intra-moléculaires aient une période inférieure au temps d'orientation des dipôles — (environ 10^{-12} sec.) — pour pouvoir participer à la polarisation permanente. Or, dans tous les cas envisagés, le calcul a donné une valeur supérieure. SUTTON propose alors l'explication suivante : dans le cas de deux radicaux fortement polaires symétriquement disposés dans la molécule, le champ électrique de mesure entraîne une vibration atomique particulièrement intense [120].

Considérons, en effet, le comportement d'un dipôle soumis à l'action d'un champ électrique alternatif. Le dipôle tend à s'orienter dans le champ et, si la fréquence est comprise entre certaines limites, il suivra les variations du champ en effectuant des rotations sur lui-même.

Faisons abstraction des perturbations thermiques en supposant le dipôle isolé de toute influence autre que le champ (gaz à très basse pression et à très basse température).



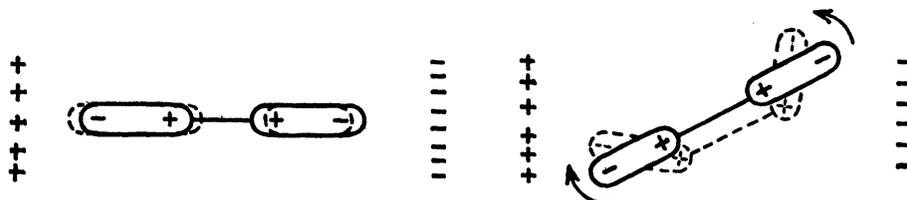
Plaçons le dipole dans le champ; à la phase 1, supposons qu'il soit orienté dans le sens du champ. A la phase 2, le champ ayant changé de sens le dipole tourne à 180° autour d'un axe normal aux lignes de force du champ, pour se trouver à nouveau aligné dans le sens du champ. Ceci correspond à la polarisation d'orientation.

Mais, lorsqu'on applique un champ au dipole dans la phase 1, il se produit un allongement dû à l'attraction des charges de signes contraires qui disparaît quand le champ s'annule. Puis il y a contraction au moment où le champ change de sens en même temps que s'amorce la rotation; dans la troisième phase, il y a un nouvel allongement et ainsi de suite. Il en résulte donc une vibration des atomes chargés : c'est la polarisation atomique. Elle sera d'autant plus intense que les charges seront plus nombreuses et plus éloignées au sein de la molécule.

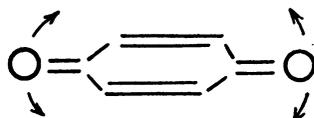
Dans le cas de charges multiples réparties dans la molécule ces déplacements vont entraîner non seulement des variations de distances intra-atomiques mais aussi des variations d'angle de liaison, c'est-à-dire tout un ensemble de déformations.

On conçoit immédiatement que les atomes pourront vibrer avec d'autant plus d'intensité sous l'influence du champ électrique qu'ils seront plus chargés. Autrement dit, la polarisation (ou vibration) atomique est d'autant plus marquée que les caractères ioniques des liaisons sont plus accentués.

Si nous considérons une molécule ayant un nombre pair de dipôles, deux à deux égaux en intensité et de sens opposé, le champ électrique appliqué ne modifiera pas l'orientation de la molécule (la polarisation d'orientation est donc nulle et $\mu = 0$); mais il entraînera des variations de distance des charges et une déformation de la molécule.



Pour la para-quinone par exemple, SUTTON admet que les deux atomes d'oxygène vibrent dans le plan de la molécule, perpendiculairement au plan de la double liaison.



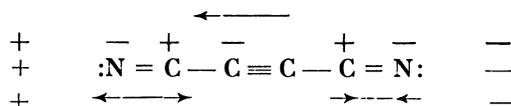
Considérons les dinitriles symétriques et leur polarisation atomique P_A .

	P_A
$N \equiv C - C \equiv N$	9
$N \equiv C - CH = CH - C \equiv N$	10
$N \equiv C - \text{Cyclohexane} - C \equiv N$	12
$N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$	~ 15

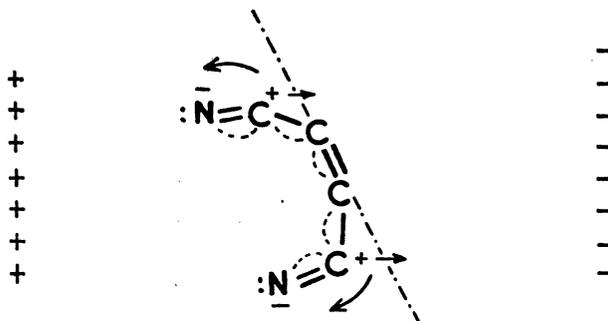
Si on admettait que l'augmentation de la polarisation atomique ne provient que de l'éloignement des groupes polaires, on devrait avoir pour le sous-azoture de carbone une valeur comprise entre 9 et 10. Le fait que cette polarisation soit supérieure à 12 montre que l'augmentation semble aussi dépendre de la nature du chaînon central.

On peut penser qu'à la polarisation atomique due aux groupements nitriles s'ajoutent la polarisation due à la triple liaison centrale. En effet, pour les carbures du type $R - C \equiv C - R$, WENZKE [96] estime que cette polarisation est de l'ordre de 5 cc. Mais le couplage de trois liaisons triples doit renforcer encore cette polarisation atomique.

Plaçons une molécule de dicyan-acétylène dans un champ électrique; elle peut subir des déformations qui dépendent de l'orientation préalable de la molécule dans le champ. Si l'axe de la molécule est parallèle aux lignes de force du champ, il y a contraction de l'un des dipôles $-C \equiv N$ et dilatation de l'autre; mais en même temps il doit se produire une variation de distance des deux atomes de carbone acétyléniques due aux déplacements des électrons de la liaison triple.



Si l'axe de la molécule n'est pas parallèle aux lignes de force du champ, il y a courbure de la molécule. La flexion est d'autant plus accusée que l'axe fait un angle plus grand avec le champ.

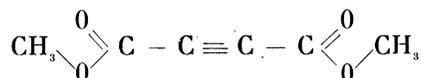


Lorsque le champ électrique est alternatif les déformations sont également alternatives; il y a vibration.

Ceci doit entraîner un changement dans les caractéristiques de la triple liaison médiane. En particulier, la déformation de la molécule pouvant résulter du champ électrique des réactifs polaires, on peut s'attendre à une grande facilité « d'ouverture » de cette liaison.

Ainsi, avec notre première interprétation du moment apparent, ou avec celle que propose SUTTON pour des substances analogues, on aboutit à une conclusion identique : la molécule de dicyan-acétylène, en raison du caractère ionique très accentué des liaisons, est facilement déformable; la liaison centrale a une tendance marquée à s'ouvrir et présente par conséquent une très grande aptitude réactionnelle. C'est ce que confirme l'étude des propriétés chimiques de ce remarquable composé [117].

Butine-dioate de méthyle. — Nous avons étudié le diester méthylique de l'acide acétylène dicarbonique (1).

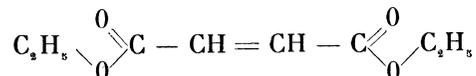


Le moment de ce composé, en solution benzénique à 25° C est égal à 2,45 (voir Table IX).

On sait que le moment du groupe $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ fait avec l'axe de la molécule un angle de 70°.

Qu'on admette une rotation libre ou une rotation partielle, les composantes selon cet axe vont s'annuler. Mais, comme dans le cas du dicyan-acétylène il doit en résulter une polarisation atomique appréciable.

On a mesuré le moment électrique du fumarate d'éthyle : $\mu = 2,38$ en solution benzénique à 25° C [121,122].



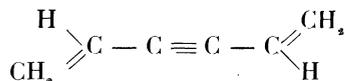
1. Préparé par MM. MIGNONAC et FOURCADE [117].

Pour ces deux esters les distances des groupements polaires et les libertés de rotation sont certainement analogues. Il n'est donc pas surprenant que leurs moments électriques soient voisins. On peut expliquer le faible écart en admettant que l'exaltation de la polarisation atomique due à la triple liaison est plus intense que l'exaltation produite par la liaison double (cf. dérivés dicyanés, p. 102).

Divinyl-acétylène. — Nous avons mesuré le moment polaire du divinyl-acétylène ⁽¹⁾ soigneusement purifié par distillations répétées.

Le moment de ce composé est égal à 0,80 D. en solution benzénique à 20° (Table IX).

On sait que les carbures acétyléniques disubstitués symétriques ont une polarité constante en fonction de la température, donc un moment nul. Mais une dissymétrie apparaît si on remplace les groupements saturés par le groupement vinyl. En raison de la possibilité de rotation des groupements CH₂ autour de l'axe de la triple liaison, le divinyl-acétylène ne peut avoir un moment nul, sinon lorsque ces groupements sont bloqués en position trans.



Calculons le moment résultant d'un blocage en position cis. On admet que la direction du moment est confondue avec la direction de la double liaison.

$$\mu = \sqrt{2} (0,35 \sin 55^\circ) = 0,57$$

Le moment correspondant à la libre rotation sera :

$$\begin{aligned} \mu^2 &= 2 \mu''^2 \\ \mu^2 &= 2 (0,35 \sin 55^\circ)^2 \\ \mu &= 0,40. \end{aligned}$$

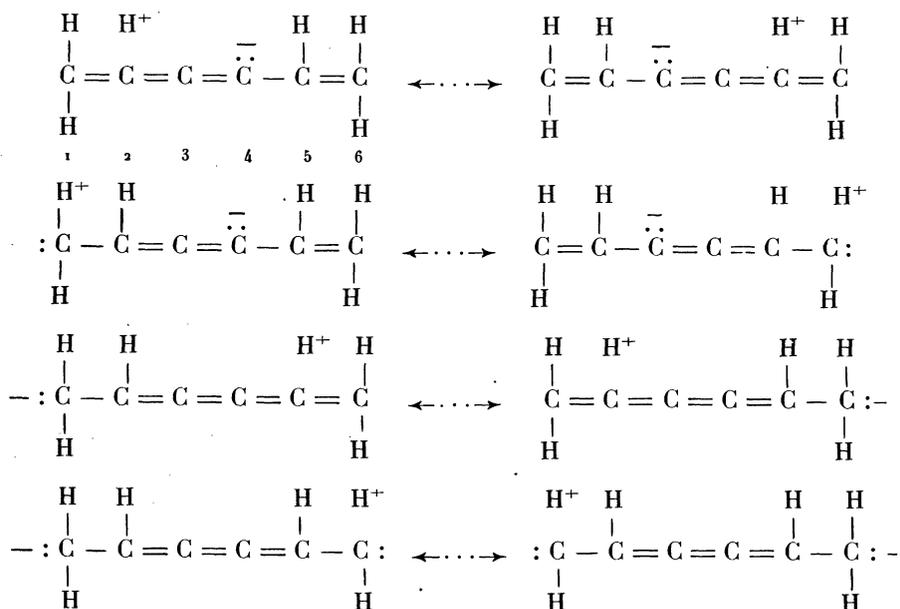
Nous avons, ici encore, une exaltation du moment apparent quelle que soit la structure admise. Cette exaltation peut résulter :

1° De la polarisation atomique due aux composantes axiales des moments — CH = CH₂, opposés.

2° De la polarisation atomique due au couplage de la triple liaison et de deux radicaux polaires non saturés.

Ces polarisations traduisent le caractère ionique marqué des liaisons; on peut envisager les formes polaires :

1. Préparés par MM. G. MIGNONAC et Ch. BERTRAND [123].



Du fait de la triple conjugaison, les liaisons simples 2,3 et 4,5 acquièrent un caractère notable de double liaison. La contribution de ces formes polaires à la structure covalente normale est bien conforme à la grande réactivité de ce composé.

TABLE IX.

¹⁴ DICHLORO ₂ BUTINE dans le benzène à 17° C.							
<i>p</i> ₁	<i>p</i> ₂	<i>f</i> ₂	δ	Δ	δ/ <i>f</i> ₂	Δ/ <i>f</i> ₂	μ
2.360 mg.	16,4 mg.	0,00425	0,0215		4,95		1,82
1.107	17,7	0,01000	0,0550	- 0,00010	5,35	- 0,01	1,81
DICYAN-ACETYLENE dans l'hexane à 10° C.							
4.896	15,7	0,00361	0,0051		1,42		1,20
5.557	27,4	0,00554	0,0035	0,00017	0,63	0,03	(0,80) (?)
1.904	21,8	0,01275	0,0120	0,00018	0,95	0,015	1,02
dans le benzène à 17° C.							
4.161	18,4	0,00451	0,0104	- 0,00045	2,30	- 0,10	1,35
1.571	14,0	0,00905	0,0193	- 0,00085	2,13	- 0,095	1,30
¹² DI-IODO ₂ DICYAN-ETHYLENE dans le benzène à 18°,5 C.							
2.213	38,1	0,00405	0,0093	0,00106	2,29	0,285	1,02
1.700	51,6	0,00713	0,0158	0,00204	2,22	0,286	1,01
BUTINE-DIOATE DE METHYLE dans le benzène à 25° C.							
2.200	25,2	0,00625	0,0504		8,05		2,45
1.444	60,0	0,0223	0,161	- 0,00218	7,23	- 0,098	(2,26)
DIVINYL-ACETYLENE dans le benzène à 25° C.							
1.875	20,0	0,01056	0,0096		0,905		0,80
1.249	29,5	0,0229	0,0216	0,00020	0,941	0,01	0,81

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Nous nous sommes préoccupés d'abord de la réalisation d'un appareillage permettant la détermination précise des moments électriques.

Pour les mesures de capacité nous avons à notre disposition l'oscillateur monolampe piloté par quartz, de P. COHEN HENRIQUEZ; à l'aide du montage original, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures de constantes diélectriques avec la précision nécessaire au calcul des dipôles. Mais par un ensemble de transformations nous sommes parvenus à une sensibilité et une fidélité comparables à celles que donnent les méthodes de battements utilisant les techniques les plus récentes.

Nous proposant de faire nos déterminations sur de faibles quantités de substance, nous avons construit des condensateurs permettant les mesures relatives sur 1 à 3 cc. de liquide; nous avons également réalisé deux cellules pour l'étude des gaz et des vapeurs.

Par une série de mesures sur des substances très pures, nous nous sommes assurés que l'ensemble du dispositif fournissait une précision satisfaisante, nos chiffres concordant avec les meilleures déterminations publiées.

Une étude critique des simplifications que l'on peut introduire dans le calcul des dipôles nous a conduit à établir une nouvelle formule permettant la détermination rapide des moments électriques en solution très diluée, sans mesure de densité. En utilisant nos cellules pour la mesure des constantes diélectriques et un réfractomètre de PULFRICH pour les indices de réfraction, nous avons pu effectuer des déterminations de moments sur quelques centigrammes de substance.

Nous avons étudié un groupe de composés dont les moments sont compris entre 0 et 4 Debye. Les valeurs trouvées par la microméthode sont en bon accord avec les mesures effectuées de la manière habituelle.

Dans la suite nous avons appliqué cette méthode à la détermination d'une vingtaine de moments polaires nouveaux.

Les mesures de polarité nous ont permis de préciser la configuration spatiale de quelques dérivés benzoylés du méthane; en particulier de mettre en évidence des structures chélatées planes, des symétries, des blocages. Nous avons pu alors expliquer certaines anomalies et quelques-unes des propriétés physiques et chimiques de ces composés.

D'autre part nous avons vérifié l'absence de polarité du dioxane utilisé comme solvant pour ces mesures. Ayant mis au point un nouveau mode de purification, nous avons montré que la disparition du moment peut être considérée comme un excellent critère de pureté. Ainsi, nous avons apporté une nouvelle confirmation de la structure parfaitement symétrique du dioxane.

Puis nous avons examiné une série de dérivés acétyléniques. L'étude des composés asymétriques nous a permis d'établir le caractère ionique partiel

de la liaison carbone-hydrogène acétylénique et de fixer l'ordre de grandeur de sa polarité. Le comportement chimique de l'acétylène et des carbures acétyléniques vrais en est éclairé d'un jour nouveau.

Avec les dérivés symétriques de l'acétylène nous avons pu mettre en évidence des exaltations, traduisant une polarisation atomique considérable et montrant toute l'importance de la contribution des formes polaires.

Les structures électroniques envisagées ont fait ressortir pour certaines liaisons un caractère hybride très marqué expliquant bien la grande aptitude réactionnelle de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. COHEN-HENRIQUEZ et A. W. RENAUD : *Physika*, 2, 425 (1935).
- [2] E. DARMOIS : Colloque, n° 19. C.N.R.S., Paris (1949), et *Bull. Soc. Chim.*
- [3] CAGNIARD : Thèse, Paris (1927).
- [4] HARTSHORN et OLIVER : *Proc. Roy. Soc.* (1929), A 123, 664, 685.
- [5] HADAMARD : *C. R.* (1932), 1799.
- [6] BEDEAU : Thèse, Paris (1926).
- [7] GROVES : *J. Chem. Soc.* (1939), 1144.
- [8] PULOU : Thèse, Toulouse, 1949.
- [9] TRUNEL : *Annales de Chimie*, 12, 93, 168 (1939).
- [10] A. TAVASSOLI : Thèse, Paris (1937).
- [11] THOMSON : *J. Chem. Soc.* (1937), 1053.
- [12] HEIL : *Physic Rev.* (1932), 39, 666.
- [13] CHRÉTIEN : *C. R.* (1931), 192, 1385.
- [14] EARP et GLASTONE : *J. Chem. Soc.* (1935), 1709.
- [15] HOOPER et KRAUSS : *J. Am. Chem. Soc.* (1934), 46, 2265.
- [16] PYLE : *Ohys. Rev.* (1931), 38, 1057.
- [17] OTTO et WENZKE : *Ind. Eng. Chem.; Annal. Eda* (1934), 6, 187.
- [18] E. P. LINTON : *Z. Am. Chem. Soc.*, p. 1945 (1940).
- [19] LUMBROSO : Thèse, Paris (1950).
- [20] DANFORTH : *Phys. Rev.* (1931), 38, 1224.
- [21] KEUTNER : *Ann. Physik* (1936), 27, 29.
- [22] ALIMOVA : *Annal. Physik* (1934), 19, 118.
- [23] HALBEDEL : *Z. Phys. Chem.* (1936), B 33, 83.
- [24] LINTON et MAAS : *J. Am. Soc.* (1931), 53, 957.
- [25] GROVES et SUGDEN : *J. Chem. Soc.*, 1094 (1934).
- [26] WATSON, RAO et RAMASWAMY : *Proc. Roy Soc.*, A 143, 558 (1934).
- [27] BRYAN et SANDERS : *Phys. Rev.*, 32, 202 (1928).
- [28] STUART : *Z. Physik*, 47, 457 (1928).
- [29] ZAHN : *Phys. Rev.*, 27, 455 (1926).
- [30] G. MIGNONAC et J. LELEU : Thèse de Doct., Toulouse (1948).
- [31] G. MIGNONAC et J. CIQUIER : Thèse de Doct., Toulouse (1944).
- [32] J. A. NIEWLAND, W. S. CALCOTT, F. B. DOWNING, A. S. CARTER : *J. Am. Chem. Soc.* (1931), 53, 4197.
- [33] COHEN-HENRIQUEZ : *Physica*, I, 41 (1934).
- [34] BERGMAN : *Ber.* (1932), 65, 446.
- [35] ZAHN : *Trans. Far. Soc.* (1934), 30, 804.
- [36] FUCHS et DONLE : *Z. Physik. Chem.* (1933), (B), 22, I.
- [37] SMYTH et DORNT : *J. Am. Chem. Soc.* (1931), 53, 540.
- [38] WOLF et GROSS : *Z. Physik. Chem.* (1931), (B), 14, 305.
- [39] HOECKER : *J. Chem. Phys.* (1936), 4, 431.
- [40] ERRERA : *Polarisation diélectrique*; Presses Univ., Paris.
- [41] L. E. SUTTON, N. J. LEONARD : *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1564 (1948).
- [42] E. D. BERGMAN et E. FISCHER : *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1084 (1950).
- [43] LEFÈVRE : *Trans. Faraday Soc.*, 46, I (1950).
- [44] J. W. WILLIAMS et E. F. OGG : *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 94 (1928).
- [45] C. P. SMYTH, K. B. MAC ALPINE : *J. Chem. Physics*, 2, 499 (1934).
- [46] H. MOHLER et J. SORGE : *Helv. Acta*, 20, 1447 (1937).
- [47] R. SANGEWALD et A. WEISSBERGER : *Physik Z.*, 30, 268 (1929).
- [48] J. W. WILLIAMS : *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1831 (1930).
- [49] E. C. E. HUNTER et J. R. PARTINGTON : *J. Chem. Soc. P.*, 87 (1933).
- [50] COHEN-HENRIQUEZ et J. BOESEKEN : *Rec. trav. chim.*, 54, 733 (1934).
- [51] PUCHALIK : *Acta Pys. Polon.*, 4, 154 (1935).
- [52] C. J. WILSON et H. H. WENZKE : *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2025 (1934).

- [53] T. L. JACOBS, J. D. ROBERTS et W. G. MAC MILLAN : *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 656 (1934).
- [54] Y. A. SYRKIN et E. SHOTT L'VOVA : *Acta Physico. Chim. U.R.S.S.*, **19**, 379 (1944).
- [55] LUMBROSO : *C. R.*, **228**, 1425 (1949).
- [56] S. LEE : *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **43**, Suppl., 190.
- [57] J. D. STRANATHAN : *Phys. Rev.*, **31**, 653 (1928).
- [58] K. L. WOLF et W. J. GROSS : *Z. Physik. Chem. B.*, **14**, 305 (1931).
- [59] K. HIGASHI : *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokio)*, **13**, 1167 (1934).
- [60] F. E. HOEKER : *J. Chem. Physics*, **4**, 431.
- [61] C. P. SMYTH et R. W. DORNTE : *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 545 (1931).
- [62] H. L. DONLE et G. VOLKERT : *Z. Physik. Chem. B.*, **8** (1930).
- [63] E. BERGMANN, L. ENGEL et H. MEYER : *Ber.*, **65 B**, 446 (1932).
- [64] K. L. WOLF : *Physik Z.*, **31**, 363 (1930).
- [65] J. GRANIER : *C. R. Acad. Sci.*, **223**, 893 (1946).
- [66] O. FUCHS et H. L. DONLE : *Z. Physik. Chem. B.*, **22**, I (1933).
- [67] TRUNEL : *C. R.*, **205**, 236.
- [68] TRUNEL : *An. (II)*, **12**, 93.
- [69] L. E. SUTTON, A. E. FINNE, G. C. HAMPSON : *J. Chem. Soc.*, 1254.
D. L. HAMMICK, J. I. JENKINS : *J. Chem. Soc.*, 1264 (1938).
- [70] R. SANGEWALD et A. WEISSBERGER : *Physik. Z.*, **30**, 268 (1929).
- [71] J. W. WILLIAMS : *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1831 (1930).
- [72] E. G. E. HUNTER et J. R. PARTINGTON : *J. Chem. Soc.*, 87 (1933).
- [73] J. BOESEKEN et P. COHEN-HENRIQUEZ : *Rec. Tr. Chim.*, **54**, 733.
- [74] C. H. SCHWINGEL et E. W. GREENE : *J. Am. Chem. Soc.*
- [75] M. KUBO : *Sc. Papers Inst. Phys. Res. Tokio*, **30**, 238 (1936).
- [76] W. C. VAUGHAN : *Phil. Mag.*, **27**, 669 (1939).
- [77] HOOPER et KRAUSS : *J. Am. Chem. Soc.*, p. 511 (1934).
- [78] WILSON et WENZKE : *J. Am. Chem. Soc.*, p. 1266 (1935).
- [79] J. TIMMERMANN : *J. Chim. Phys. P.*, 724 (1937).
- [80] L. EBERT et R. BULL : *Ger.*, **651**, III (1937).
- [81] UHLICH et NESPITAL : *Z. Physik. Chem. B.*, **16**, 221 (1932).
- [82] P. COHEN-HENRIQUEZ : *Rec. Trav. Chim.*, **53**, 1139 (1934).
- [83] J. H. GIBBS et SMYTH : *Trans. Far. Soc.*, **10**, 122 (1951).
- [84] DARMOIS : *L'Electron*, p. 223; Presses Univ., Paris (1947).
- [85] O. FUCHS et H. L. DONLE : *Z. Physik. Chem. B.*, **22**, I (1933).
- [86] H. L. GOEBEL et H. H. WENZKE : *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2301 (1937).
- [87] O. HASSEL et A. H. UHL : *Naturwiss.*, **18**, 247 (1930).
- [88] C. P. SMYTH : *J. Phys. Chem.*, **41**, 209 (1937).
- [89] ERRERA : *Actu. Scient. et Ind.*, **220**, 221; Hermann, Paris (1935).
- [90] G. MIGNONAC et J. FLOTTES : *Thèse Doct.*, Toulouse (1951).
- [91] K. L. WOLF : *Physik. Z.*, **31**, 227 (1930).
- [92] C. T. ZAHN : *Physik. Z.*, **34**, 570 (1933).
- [93] L. PAULING : *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3225 (1931).
- [94] L. E. SUTTON, A. E. FINN et G. C. HAMPSON : *J. Chem. Soc.*, 1255 (1938).
- [95] ZAHN : *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2501 (1925).
- [96] H. H. WENZKE et ALLARD : *J. Am. Chem. Soc.* (1934), **56**, 858.
- [97] F. J. KRIEGER et H. H. WENZKE : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2115 (1938).
- [98] C. P. SMYTH : *Chemical Architecture*, p. 37; Interscience Publishers, New York (1948).
- [99] C. P. SMYTH et R. W. DORNTE : *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1296 (1931).
- [100] E. BERGMANN et M. TCHUDNOWSKY : *Z. Physik. Chem. B.*, **17**, 100 (1932).
- [101] H. H. WENZKE : *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1314 (1934).
- [102] MULLIKEN, RIEKE et BROWN : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 41 (1941).
- [103] C. P. SMYTH : *Chem. Architecture*, p. 45; *Int. Pub.*, N. Y. (1948).
- [104] G. MIGNONAC et DITZ : *Thèse*.
- [105] G. MIGNONAC et J. LÉONARD : *Thèse*, Toulouse (1949).
- [106] J. W. WILLIAMS : *Z. Physik. Chem.*, **A 138**, 75 (1928).
- [107] P. GROSS : *Physik. Z.*, **32**, 587 (1931).

- [108] K. HIGASHI : Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 13, 186 (1934).
- [109] A. E. STEARN et C. P. SMYTH : J. Am. Chem. Soc., 56, 1667 (1934).
- [110] C. P. SMYTH et W. S. WALLS : J. Am. Chem. Soc., 54, 2261 (1932).
- [111] C. P. SMYTH et K. B. Mc. ALPINE : J. Am. Chem. Soc., 57, 979 (1935).
- [112] O. Z. SWEETING et J. R. JOHNSON : J. Am. Chem. Soc., 68, 1057 (1946).
- [113] HANNAY et SMYTH : J. Am. Chem. Soc., 68, 1005 (1946).
- [114] GROVES et SUGDEN : J. Chem. Soc., 158 (1937).
- [115] HUGILL, COOP et SUTTON : Trans. Far. Soc., 34, 1518 (1938).
- [116] BROCKWAY et COOP : Trans. Far. Soc., 34, 1429 (1938).
- [117] G. MIGNONAC et R. FOURCADE : Thèse Doct., Univ. Toulouse (1946).
- [118] Ch. MOUREU et J. Ch. BONGRAND : Annales de Chimie, X, IV (1920).
- [119] L. E. SUTTON et I. E. COOP : J. Chem. Soc., 1269 (1938).
- [120] L. E. SUTTON et GIM. BLOOM : J. Chem. Soc., 727 (1941).
- [121] G. C. E. HUNTER et J. R. PARTINGTON : J. Chem. Soc., 309 (1933).
- [122] G. P. MIKHAILOV et D. V. TISHCHENKO : J. Gen. Chem. (U.R.S.S.), 9, 782 (1939).
- [123] G. MIGNONAC et Ch. BERTRAND : Thèse de Doct., Univ. Toulouse (1950).